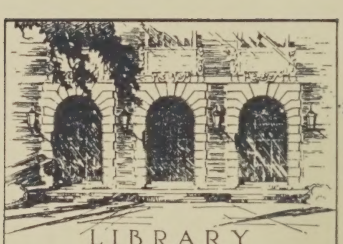
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ, КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР



LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF ILLINOIS
541.04
Ak1v
REMOTE STORAGE
~~CHEMISTRY~~

OAK ST. HDSF

1.290:-

D

Return this book on or before the
Latest Date stamped below.

University of Illinois Library

JAN 8 1965		

L161—H41

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ, КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

ДОКЛАДЫ К ВСЕСОЮЗНОМУ СОВЕЩАНИЮ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва — 1955

Ответственные редакторы:

академик В. Н. КОНДРАТЬЕВ

и *доктор химических наук Н. М. ЭМАНУЭЛЬ*

541.04
AR1v
REMOTE STORAGE

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1955 г. намечено провести Всесоюзное совещание по химической кинетике и реакционной способности. В связи с этим в 1954 г. выпущена книга Н. Н. Семенова «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности», а также составлен настоящий сборник, в который вошли представленные в Оргкомитет совещания доклады, посвященные различным вопросам кинетики, катализа и реакционной способности.

Сборник состоит из трех частей: I часть — Кинетика химических реакций; II часть — Кинетика и механизм каталитических реакций; III часть — Реакционная способность химических соединений.

Предполагается, что на совещании будут обсуждены основные вопросы, затронутые в книге Н. Н. Семенова и в докладах, помещенных в настоящем сборнике.

ЧАСТЬ I

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Digitized by the Internet Archive
in 2025 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/voprosykhimiches00unse

Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. КОЛЕСНИКОВА

РЕАКЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

В цепной теории окисления постулируется протекание сложных химических реакций через элементарные реакции атомов и радикалов с молекулами. В литературе имеется большое число работ, в которых делаются попытки построения механизма конкретных реакций окисления, причем используются представления об элементарных реакциях атомов и радикалов. Однако сведений о самых элементарных реакциях атомов и радикалов имеется очень мало. Постановка работ, направленных на изучение элементарных реакций некоторых атомов и радикалов, таких, как H, O, OH, и алифатических радикалов с различными молекулами, весьма актуальна.

В результате этих исследований можно получить ответы на вопросы о том, в какие элементарные реакции способен вступать тот или иной атом или радикал, какие элементарные реакции данного радикала являются более вероятными, а какие менее вероятными. Накопление данных относительно элементарных реакций позволит более обоснованно построить механизм сложных реакций.

Кроме того, можно думать, что впоследствии изучение элементарных реакций поможет вскрыть причину преимущественного направления элементарных реакций, т. е. причину того, почему та или иная элементарная реакция более вероятна, чем другая, т. е. почему одна реакция имеет меньшую энергию активации, чем другая.

За последние годы в Институте химической физики АН СССР были выполнены работы, направленные на изучение элементарных реакций свободного гидроксила, атомов кислорода и водорода и алифатических радикалов с различными молекулами. Определены энергии активации и абсолютные значения констант скоростей элементарных реакций свободного гидроксила с молекулами некоторых углеводородов и альдегидов.

Исследование элементарных реакций атомов кислорода имеет существенное значение не только потому, что они принимают участие в быстром окислении (горении), но и потому, что они, возможно, играют существенную роль в процессах медленного окисления углеводородов при 300—400°. Этот вопрос в настоящее время не выяснен, хотя некоторые авторы считают, что атомы кислорода при температурах 300—400° не играют существенной роли.

Настоящее сообщение затрагивает только вопросы, связанные с элементарными реакциями атомов кислорода с непредельными углеводородами.

В предыдущих работах авторов [1—4] были изучены реакции атомов кислорода с простейшими предельными углеводородами и альдегидами. В этих работах было показано, что в определенных условиях реакции атомов кислорода не обязательно, как это считалось ранее другими авторами [5—8], сопровождаются пламенами и что существуют реакции, приводящие к тем же продуктам реакции, что и при обычном окислении. Авторами [9] также был разработан метод определения последовательности элементарных реакций атомов и радикалов, с помощью которого стало возможным по конечным продуктам реакции судить о наличии конкретных элементарных реакций атомов и радикалов. С помощью ме-

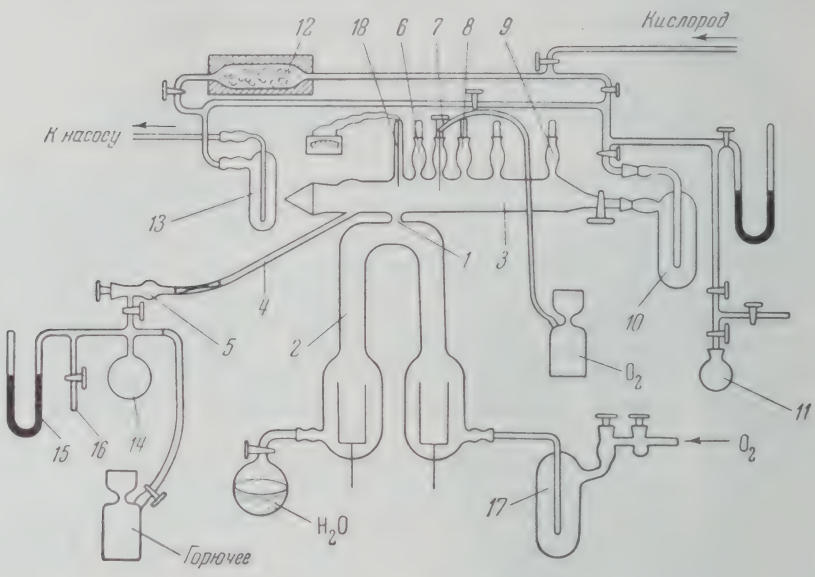


Рис. 1. Схема установки.

1 — конусообразное сопло; *2* — разрядная трубка; *3* — реакционный сосуд; *4* — капилляр; *5*—кран-вентиль; *6*, *7*, *8* и *9* — взаимозаменяемые шлифы для ввода добавок; *10* — съемная ловушка; *11* — перепускной сосуд; *12* — трубка с гопкалитом или J_2O_5; *13* — съемная ловушка; *14* — калиброванная колба; *15* — манометр; *16* — сосуд для хранения жидких горючих; *17* — ловушка для сушки газов (O_2 и H_2); *18* — термопара.

тода последовательности было показано, что атомный кислород при взаимодействии с молекулами углеводородов и альдегидов способен не только к реакциям отрыва атома водорода с образованием радикала гидроксила, но главным образом способен к реакциям разрыва связи C — C и к реакциям внедрения атома кислорода по связи C — H с образованием спиртов, а также к реакциям отрыва в один акт двух атомов водорода с образованием воды. Целью настоящей работы было выяснение вопроса об отношении атомов кислорода к двойной связи в непредельных углеводородах и о месте атаки атомного кислорода в углеводородах, имеющих и двойные и одинарные связи.

Объектами наших исследований были этилен, пропилен и бутадиен.

Метод, с помощью которого решалась задача, состоял в том, что атомный кислород, полученный в высоковольтном разряде (в парах воды или O_2), вытягивался быстрой откачкой в реакционный сосуд, куда подавались исследуемые углеводороды. На рис. 1 представлена схема установки. Из разряда в парах воды получаются атомы кислорода без при-

меси молекул кислорода. Разряд в кислороде дает атомный кислород с примесью больших количеств молекул кислорода. Поэтому использование разряда в парах воды в качестве источника атомов кислорода позволяет отличать продукты реакции, полученные без участия молекул кислорода, от продуктов, получаемых с их участием.

Скорости струи, устройство аппаратуры и регулировка концентраций углеводородов были такими, что устраняли как возможность диффузии углеводородов в разряд, так и участие в реакции заряженных частиц. Наличие той или иной элементарной реакции определялось на основе анализа продуктов реакции и последовательности образования продуктов,

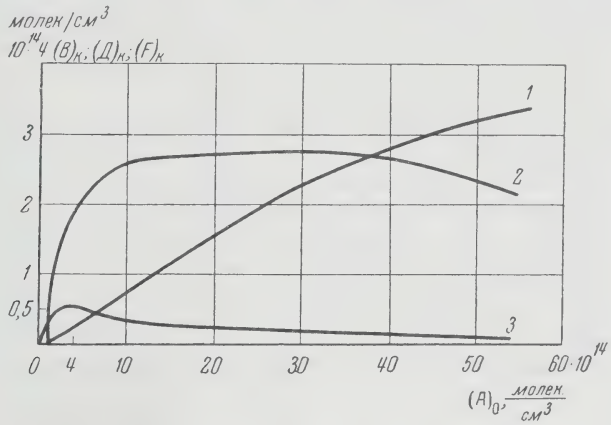


Рис. 2. Вид теоретической зависимости конечных концентраций различных продуктов реакции от концентрации исходного вещества.

1 — первичный продукт $(B)_к$, реагирующий далее с атомным кислородом; *2* — квадратичный продукт $(D)_к$, реагирующий далее с атомным кислородом; *3* — кубичный продукт реакции $(F)_к$, не реагирующий далее с атомным кислородом.

а также по влиянию добавок молекулярного кислорода на образование продуктов реакции.

Метод определения последовательности элементарных реакций основан на различной зависимости конечных концентраций продуктов реакции от начальной концентрации исходного вещества $(A)_0$.

На рис. 2 показаны теоретические зависимости конечных концентраций различных продуктов $(B)_к$, $(D)_к$ и $(F)_к$ от начальной концентрации исходного вещества [1]. Кривая *1* представляет собой зависимость концентрации первичного продукта от $(A)_0$, например, при реакции

$$O + A \rightarrow B + R_1,$$

где O—атом кислорода; A — исходное вещество; B — первичный продукт. Кривая *2* изображает зависимость концентрации квадратичных продуктов от $(A)_0$, образующихся, например, при реакции

$$O + B \rightarrow D + R_2,$$

где D — квадратичный продукт.

[1] Кривые рис. 2 построены по формулам, опубликованным ранее [9]. Статья с подробным изложением метода последовательности находится в печати.

При больших значениях $(A)_0$ кривая *1* приходит к насыщению, а кривая *2* достигает оси абсцисс. Кривая *3* изображает зависимость концентрации кубичного продукта F от $(A)_0$. Продукт F получается при реакции

$$O + D \rightarrow F + R_3.$$

Первичный продукт отличается от квадратичного и кубичного тем, что для его образования затрачивается один атом кислорода, в то время как квадратичный и кубичный продукты образуются при реакции последовательно двух и трех атомов кислорода. Кривые позволяют отличать первичный продукт от других. Если продукт образуется при взаимодействии первичного радикала B_1 с молекулой, например, кислорода, то

$$R_1 + O_2 \rightarrow C + R_2$$

получающийся продукт C (мы называем его вторичным) будет вести себя так же, как первичный продукт B, так как для его образования затрачивается также только один атом кислорода. Первичный продукт можно отличить от вторичного по влиянию добавок молекулярного кислорода в зону реакции. На опыте измеряются не просто зависимости $(B)_к$, $(D)_к$, $(F)_к$ от A_0, а зависимости скоростей накопления продуктов реакции (т. е. произведений $sw(B)_к$, $sw(D)_к$ и $sw(F)_к$, где w — линейная скорость струи в см/сек; s — площадь поперечного сечения сосуда, см²) от скорости подачи исходного вещества, т. е. от произведения $w(A)_0 \left(\frac{\text{молек.}}{\text{см}^2\cdot\text{сек}}\right)$.

РЕАКЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА С ЭТИЛЕНОМ

В качестве основных продуктов реакции этилена с атомами кислорода обнаружены формальдегид, CO и CO_2. В малых количествах образуются также ацетальдегид и ацетилен. Нами были измерены скорости накопления альдегидов CO и CO_2 в зависимости от скорости подачи этилена, т. е. от величины произведения $w(A)_0$.

В табл. 1 даны результаты одной серии измерений, проведенной в сосуде с площадью поперечного сечения 7,55 см². Скорость струи в этих условиях составляла примерно 150—200 см/сек. Степени превращения в таблице указаны в процентах от пропущенного этилена при условии, что одна молекула этилена дает одну молекулу кислородсодержащего продукта.

В этой серии опытов окись углерода, которая не конденсируется жидким азотом, окислялась на J_2O_5 при 150° до углекислоты, последняя улавливалась в ловушке, охлажденной жидким азотом. Альдегиды определялись титрованием с солянокислым гидроксиламином и полярографически. Углекислота анализировалась по поглощению в KOH в аппарате Орса. Ацетилен определялся только качественно по розовому осадку в растворе сернокислой меди, аммиака и солянокислого гидроксиламина. Степень превращения этилена в различные продукты изменяется с изменением начальной концентрации этилена $w(A)_0$. При малых значениях $w(A)_0$, например, в опыте 12 (табл. 1) степень превращения этилена достигает 50%. С увеличением $w(A)_0$ степень превращения снижается. В опыте 9 она составляет уже примерно 5%. По данным табл. 1 на рис. 3 построены кривые зависимостей скоростей образования формальдегида (кривая *1*), CO (кривая *2*) и CO_2 (кривая *3*) от произведения скорости струи w на начальную концентрацию этилена $(A)_0$.

Таблица 1

Зависимость скоростей накопления продуктов реакции от скорости подачи этилена

T=145° p_{H_2O} = 3 мм рт. ст.

№ п/п	$v(A)_0 \cdot 10^{-17}$ $\frac{\text{молек.}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$	Скорость накопления $CH_2O \cdot 10^{-16}$ $\frac{\text{молек.}}{\text{сек}}$	Степень превращения в CH_2, %	Скорость накопления $CO \cdot 10^{-16}$ $\frac{\text{молек.}}{\text{сек}}$	Степень превращения в CO, %	Скорость накопления $CO_2 \cdot 10^{-16}$ $\frac{\text{молек.}}{\text{сек}}$	Степень превращения в CO_2, %
1	0,97	7,7	11	4	6	2,4	3,4
2	0,7	7,0	13,5	6,6	13,2	1,4	2,8
3	1,96	—	—	3	2,1	1,1	0,77
4	3,4	9,2	3,7	2	0,85	—	—
5	5,1	9	2,4	0	0	0,87	0,22
6	8,1	8,5	1,45	0	0	1,3	0,21
7	0,17	1,95	16,0	7,1	58,5	0,81	6,4
8	2,2	8	5,0	1,25	0,78	1,95	1,23
9	2,7	10	5,0	3	1,55	2,6	1,3
10	9,8	8,5	1,2	0	0	1,64	0,22
11	0,13	1,75	15,0	6	56	1,7	16,5
12	0,12	1,85	22	5	59	1,1	12,5
13	0,39	4,7	16,5	5	17,7	1,2	4,2

Для выяснения влияния молекулярного кислорода на поведение продуктов реакции была проведена другая серия опытов в том же сосуде. В этой серии опытов струя проходила, минуя трубку, наполненную J_2O_5; скорость струи в этой серии составляла примерно 200—250 см/сек. На рис. 4 представлены кривые накопления CH_2O, CO и CO_2, построенные по опытным данным второй серии опытов.

Используя полученные данные, можно сделать выводы о тех элементарных реакциях, которые приводят к образованию найденных продуктов реакции, а тем самым и о тех реакциях, которые происходят между атомом кислорода и молекулой этилена.

Так, из сравнения кривых для формальдегида с кривыми для CO и CO_2 на рис. 3 и 4 на основе метода последовательности (см. рис. 2) можем прежде всего сделать вывод о том, что формальдегид образуется при участии одного атома кислорода (первичный или вторичный продукт), тогда как CO и CO_2 — при участии последовательно по меньшей мере двух атомов кислорода (квадратичные продукты). Из того факта, что образование формальдегида наблюдается в отсутствие добавок молекулярного кислорода, можно заключить, что образование формальдегида происходит при непосредственном взаимодействии атома кислорода с молекулой этилена без участия O_2.

Из того факта, что добавки молекулярного кислорода в зону реакции, не изменяя вида кривой для формальдегида, приводят к увеличению выхода формальдегида, можно заключить, что при взаимодействии атома кислорода с молекулой этилена образуется первичный радикал, реакция которого с молекулой кислорода также приводит к образованию формальдегида (вторичного продукта).

Таким образом, взаимодействие атома кислорода с молекулой этилена приводит, с одной стороны, к образованию формальдегида, а с другой —

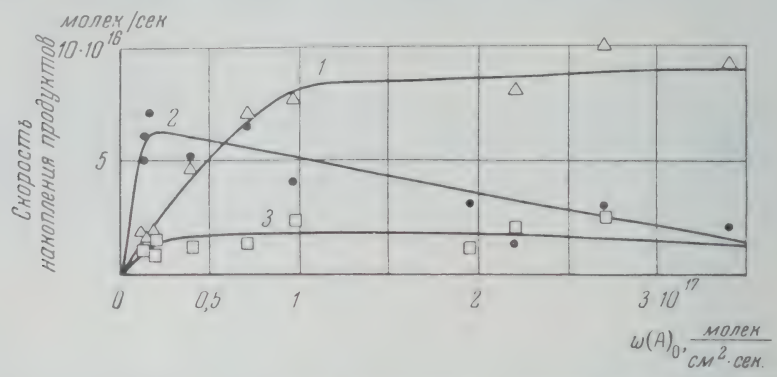


Рис. 3. Зависимость скоростей накопления формальдегида, CO и CO_2 от $w(A)_0$ при реакции атомов кислорода с этиленом.

1 — CH_2O; 2 — CO; 3 — CO_2.

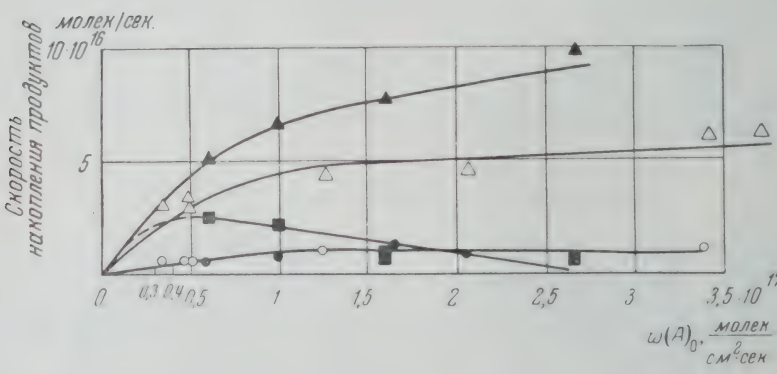


Рис. 4. Влияние добавок молекулярного кислорода на зависимость скоростей образования формальдегида, ацетальдегида и CO_2 от $w(A)_0$ при реакции атомов кислорода с этиленом.

▲ — CH_2O, ● — C_2H_4O, ■ — CO_2 } — с добавками O_2.

△ — CH_2O, ○ — C_2H_4O } — в отсутствие добавок O_2.

к образованию радикала, способного с молекулой кислорода дать формальдегид.

Единственной элементарной реакцией, включение которой в механизм позволяет удовлетворительно истолковать опытные факты, является реакция

$$O + C_2H_4 \rightarrow CH_2O + CH_2 + 35 \text{ ккал.} \quad (1)$$

Радикал CH_2 реагирует с кислородом по уравнению

$$CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O + 33 \text{ ккал.} \quad (2)$$

Образование небольших (в несколько раз меньших, чем формальдегид) количеств ацетальдегида, как это видно из рис. 4, не связано в условиях наших опытов с наличием молекулярного кислорода. На этом основании

можно заключить, что элементарной реакцией, ответственной за образование ацетальдегида в данном случае, является реакция

$$O + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_2 = \underset{\underset{OH}{|}}{CH} \rightarrow CH_3CHO + 109 \text{ ккал.} \qquad (3)$$

Реакция внедрения атома кислорода по связи C — H нами уже наблюдалась ранее при изучении реакции атомов кислорода с метаном [4], этаном [3] и ацетальдегидом [2].

Такие продукты, как CO и CO_2, являются квадратичными продуктами, т. е. продуктами, требующими для своего образования более чем одного акта взаимодействия с атомным кислородом. Окись углерода и углекислота образуются при взаимодействии первичных продуктов и квадратичных продуктов с еще одним атомом кислорода. Элементарными реакциями, ответственными за образование этих продуктов, являются, повидимому, следующие:

$$O + CH_2O \rightarrow CO + H_2O + 114 \text{ ккал.}, \qquad (4)$$

$$O + CO + M \rightarrow CO_2 + M. \qquad (5)$$

Образование CO и CO_2 в результате этих элементарных реакций подтверждается еще тем, что атом кислорода с формальдегидом, как это было показано ранее [2], действительно образует CO, которая реагирует далее с атомом кислорода с образованием CO_2.

РЕАКЦИИ АТОМНОГО КИСЛОРОДА С ПРОПИЛЕНОМ

В качестве главных продуктов этой реакции обнаружены формальдегид, ацетальдегид, уксусная кислота, окись углерода и углекислый газ. В меньших количествах обнаружены ацетиленовый углеводород, ацетон, гидроперекись и аллиловый спирт. Гидроперекись, так же как и альдегиды, определялась полярографическим методом. Ацетон обнаруживался фурфурольным методом с предварительным удалением альдегидов из пробы. Аллиловый спирт определялся по характерной для него цветной реакции с тимолом. Опыты с пропиленом проводились в сосуде с площадью поперечного сечения 2,13 см^2, т. е. несколько отличным от сосуда, в котором проводились опыты с этиленом.

Результаты двух серий опытов представлены на рис. 5 и 6. На рис. 5 изображены зависимости скоростей накопления во всем сосуде формальдегида и CO_2 от произведения $w(A)_0$. Кривая *1* изображает зависимость скорости накопления формальдегида в отсутствие добавок молекулярного кислорода в зону реакции; кривая *2* — при введении добавок; кривая 3 — зависимость скорости образования CO_2.

На рис. 6 представлены зависимости скоростей накопления ацетальдегида (кривые *1* и *3*) и скоростей накопления уксусной кислоты (кривые *2* и *4*). Из рисунка видно, что как формальдегид, так и ацетальдегид являются продуктами, которые образуются при участии одного атома кислорода, в отличие от CO_2 и кислоты, которые образуются при участии последовательно двух или более атомов кислорода. Однако при участии одного атома кислорода образуются и первичные продукты, и вторичные. Наличие альдегидов при отсутствии добавок молекул кислорода свидетельствует о первичном образовании альдегидов, т. е. об их образовании при непосредственном взаимодействии атома кислорода и пропилена. Добавки кислорода приводят к увеличению угла наклона альдегидных кривых, что свидетельствует о том, что к первичному альдегиду

добавляется некоторое количество вторичного. Однако если в случае формальдегида добавляется довольно значительная часть, то в случае ацетальдегида главное его количество получается без участия молекул

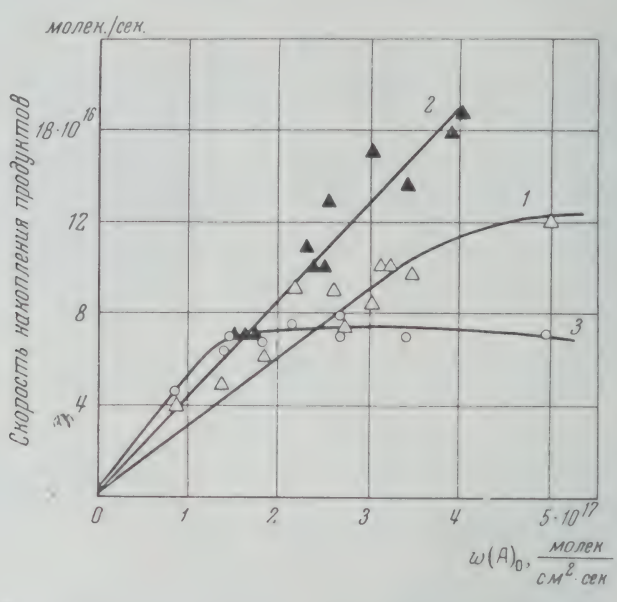


Рис. 5. Влияние добавок молекулярного кислорода на зависимость скоростей образования формальдегида и CO_2 от $w(A)_0$.

1 — формальдегид (без добавок O_2); *2* — формальдегид (с добавками O_2); *3* — CO_2 (без добавок O_2).

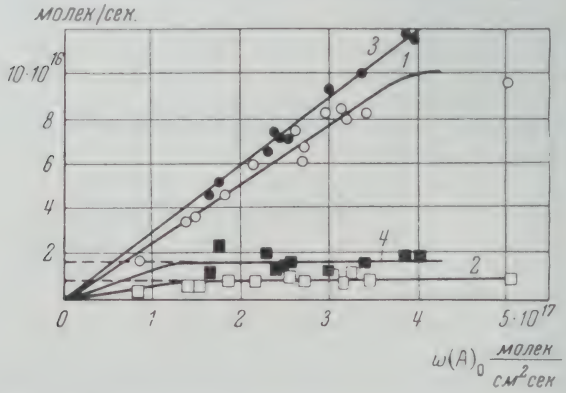


Рис. 6. Влияние добавок молекулярного кислорода на зависимости скоростей образования ацетальдегида и уксусной кислоты от $w(A)_0$.

1 — ацетальдегид (без добавок O_2); *2* — уксусная кислота (без добавок O_2); *3* — ацетальдегид (с добавками O_2); *4* — уксусная кислота (с добавками O_2).

кислорода. Увеличение скоростей накопления квадратичных продуктов (кислоты и CO_2) с добавками молекул кислорода объясняется увеличением скорости образования вторичных продуктов, которые наряду с первичными являются исходными веществами для получения квадратичных продуктов.

Анализируя опытные данные, можно сказать, что при реакции атома кислорода с молекулой пропилена формальдегид и ацетальдегид образуются при непосредственном взаимодействии атомов с пропиленом. Далее при первичном взаимодействии образуется также радикал, который с молекулами кислорода образует формальдегид, и в значительно меньшей степени образуется радикал, который приводит при реакции с O_2 к образованию ацетальдегида. Из предыдущих работ известно, что атом кислорода может атаковать как простую связь, так и двойную. Элементарными реакциями, ответственными за образование альдегидов и удовлетворяющими опытным данным, могут быть следующие:

$$O + CH_3 - CH = CH_2 \begin{matrix} \nearrow CH_2O + C_2H_4 + 93 \text{ ккал.} \\ \text{или} \\ \searrow CH_2O + C_2H_2 + H_2 + 36 \text{ ккал.} \end{matrix} \qquad (6)$$

(В результате этого элементарного акта получается первичный формальдегид — атака по простой связи).

$$O + CH_3 - CH = CH_2 \begin{matrix} \nearrow CH_3CHO + CH_2 + 39 \text{ ккал.} & (7) \\ \searrow CH_2O + C_2H_4 + 93 \text{ ккал.} & (8) \end{matrix}$$

Реакция (7) (атака по двойной связи), с одной стороны, приводит к образованию первичного ацетальдегида, а с другой — к образованию первичного радикала CH_2, который, реагируя с молекулой кислорода, может дать формальдегид

$$CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O. \qquad (2)$$

Этими элементарными реакциями объясняются основные результаты опытов.

РЕАКЦИИ АТОМНОГО КИСЛОРОДА С БУТАДИЕНОМ

Молекула бутадиена была выбрана по той причине, что в ней отсутствует группа CH_3 в отличие, например, от молекулы пропилена.

При изучении реакции атомов кислорода с пропиленом мы пришли к выводу, что реакциями, ответственными за образование первичного формальдегида, могут быть реакции (6) или (8). В случае реакции (6) происходит атака по простой связи C — C, и в образовании формальдегида участвует группа CH_3; в случае реакции (8) в образовании формальдегида участвует группа CH_2 при двойной связи.

Для того чтобы выяснить вопрос, получается ли формальдегид при окислении пропилена из группы CH_3 и возможно ли образование первичного формальдегида из группы CH_2 при двойной связи, если эта группа CH_2 связана с осколком, имеющим большое число углеродных атомов, мы исследовали реакцию атомарного кислорода с бутадиеном.

Использованный нами бутадиен содержал примерно 8—9% бутена. При изучении этой реакции количественному анализу подвергались только карбонильные соединения и кислота. Кислота определялась титрованием, карбонильные определялись титрованием с солянокислым гидроксиламином и полярографически. Полярограммы продуктов реакции в растворе LiOH

содержали три волны: первая соответствовала первой волне восстановления акролеина; вторая — волне формальдегида и третья — волне высших альдегидов и второй волне акролеина. Другие высшие альдегиды, помимо

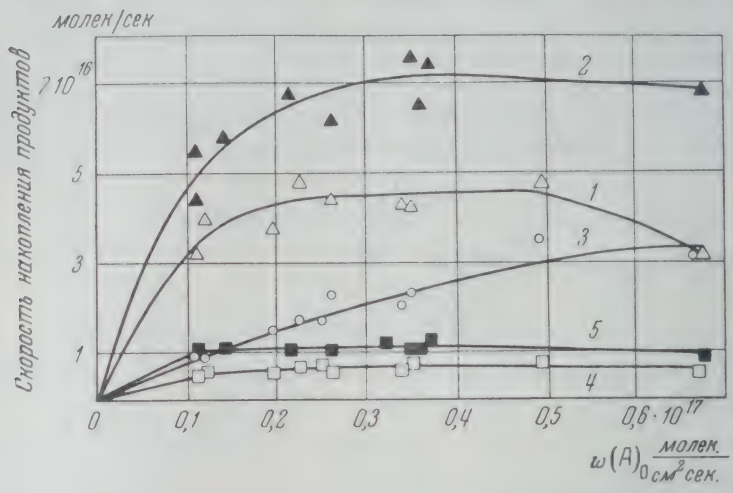


Рис. 7. Зависимость скоростей образования продуктов от wA_0 при реакции атомов кислорода с бутадиеном.

1 — сумма карбонильных (без добавок молекулярного кислорода в зону реакции); *2* — сумма карбонильных (с добавками кислорода); *3* — акролеин; *4* — кислота (без добавок кислорода); *5* — кислота (с добавками кислорода).

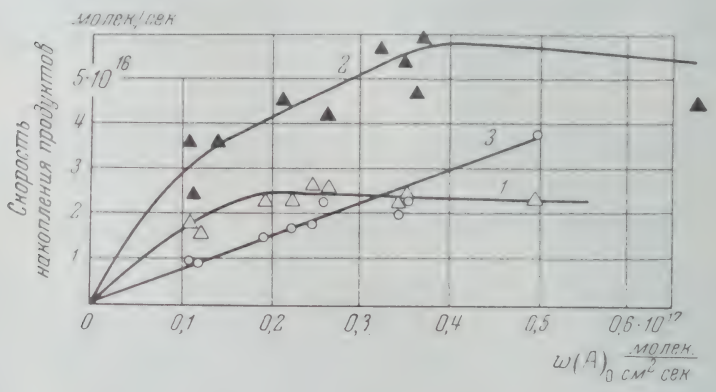


Рис. 8. Зависимость скоростей образования формальдегида и акролеина при реакции бутадиена с атомами кислорода от произведения $w(A)_0$.

1 — формальдегид (без добавок кислорода); *2* — формальдегид (с добавками кислорода в зону реакции); *3* — акролеин.

акролеина, анализу не подвергались. Количество акролеина определялось по первой его волне. Заметим, что определение акролеина по первой волне (акролеин имеет две волны) может приводить к ошибкам в определении его количества, однако это обстоятельство для хода кривой зависимости скорости накопления акролеина от скорости подачи исходного бутадиена в рассмотренном случае не существенно.

Результаты опытов представлены на рис. 7 и 8. Рассмотрение рис. 7 показывает, что акролеин — первичный продукт, а формальдегид и кисло-

та — квадратичные. Из рис. 8 видно, что добавки молекулярного кислорода приводят к появлению заметных количеств вторичного формальдегида, так как кривая для формальдегида с добавками кислорода приобретает заметный наклон. Эти результаты приводят к выводу о наличии следующего элементарного акта при реакции атома кислорода с бутадиеном:

$$O + CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow CH_2 = CH - CHO + CH_2. \qquad (9)$$

Эта реакция приводит к образованию первичных акролеина и радикала CH_2; последний, реагируя с молекулой O_2, дает вторичный формальдегид.

Реакция

$$O + CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow CH_2O + CH_2 = C = CH_2 + 67 \text{ ккал.}, \qquad (10)$$

повидимому, не идет, так как первичный формальдегид отсутствует.

Возвращаясь к образованию формальдегида из пропилена, можем сказать, что более вероятной является реакция (6), т. е. первичное образование формальдегида при реакции пропилена с атомами кислорода связано с наличием группы CH_3.

ВЫВОДЫ

1. Атом кислорода способен к разрыву двойной углеродной связи в один элементарный акт с образованием альдегида.
2. Атом кислорода при разрыве двойной связи образует преимущественно высшие альдегиды.
3. Атом кислорода может внедриться по связи C — H не только у насыщенных атомов углерода, но и у ненасыщенных.
4. Из того факта, что ацетальдегид и формальдегид при реакции пропилена с атомами кислорода образуются примерно в одинаковых количествах, можно заключить, что вероятности разрыва простой и двойной связи в этом случае одинаковые.

* * *

Анализ имеющегося экспериментального материала, связанного с реакциями атомарного кислорода, приводит к заключению о чрезвычайно большой способности атомов кислорода вступать в различные реакции.

Способность атомов кислорода разрывать двойную связь C = C в один акт, простую связь C — C с образованием альдегидных групп, внедряться по связи C — H и отрывать два атома водорода с образованием воды свидетельствует об одном и том же свойстве атомов кислорода, т. е. о свойстве использовать в реакции преимущественно обе свои свободные валентности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко. Журн. физ. химии, **23**, 790 (1949).
2. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо. Журн. физ. химии, **25**, 1084 (1952).
3. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова. ДАН СССР, **89**, 1037 (1953).
4. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова. ДАН СССР, **91**, 107 (1953); Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова. «Проблемы окисления углеводородов». Изд. АН СССР, 1954, 51 стр.
5. P. Harteck, K. U. Kopsch. Z. phys. Chem., B.**12**, 327 (1931).
6. K. H. Geib. Ergebn exakt. Naturwiss., **15**, 14 (1936).
7. K. H. Geib. Z. Elektrochem., **47**, 761 (1941).
8. K. H. Geib, W. U. Vaidya. Proc. Roy. Soc., A **178**, 351 (1941).
9. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова. ДАН СССР, **92**, 349 (1953).

А. И. БРОДСКИЙ

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ ОТ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН

1

Согласно учению А. М. Бутлерова, свойства молекул определяются не только числом, природой и порядком соединения атомов, но и их взаимным влиянием. Поэтому перенесение свойств, которыми наделяют абстрагированные («изолированные») связи, на свойства тех же связей в молекулах есть лишь грубое приближение, которое во многих случаях приводит к противоречиям с опытом.

Простые и характерные примеры сильного влияния строения на поведение атомов в одинаковых связях, но разных молекулах можно найти в данных по скорости изотопного обмена водорода. Эти примеры интересны еще и тем, что в них решающую роль играет не смещение электронных оболочек под влиянием соседних атомов и групп (эффекты индукции и сопряжения), которые преимущественно изучаются в современной теории органической химии, а качественные различия, связанные с участием электронов этих оболочек в образовании других валентных связей.

В связях N — H, O — H, S — H, Cl — H и других связях большинства до сих пор изученных соединений обмен водорода на дейтерий полярных доноров (например D_2O) протекает неизмеримо быстро. Принято считать, что эта кинетика обмена характерна для указанных связей в любых молекулах в противоположность обмену в связях C — H, который возможен и идет с доступной наблюдению скоростью, лишь если эта связь разрывается или активируется соответствующими заместителями или катализаторами. Однако было известно, что в ряде аминокомплексов, в аммиакате диборана и в BH_4^-, обмен в связях N — H и B — H протекает медленно, что в связи H — H молекулярного водорода он идет лишь в присутствии катализаторов орто-пара-превращения, и т. д. С другой стороны, нельзя найти ни одной физической характеристики связи C — H, которая объясняла бы обособленное ее положение относительно водородного обмена. В 1949 г. автором [1,8] было высказано предположение, что скорость обмена водорода в связи X — H существенно зависит не столько от природы атома X, сколько от связей электронов его оболочки с соседними атомами. Если в этой оболочке имеется свободная электронная пара, то протон (или, соответственно, дейтерон) может присоединяться к ней с одновременным отрывом другого протона (дейтерона) от другой электронной пары этой

оболочки в едином элементарном акте. Это ведет к обмену, энергию активации которого можно оценить в 2—3 ккал/моль по аналогии со сходным процессом переноса протонов в механизме электропроводности по Гротгусу. Такой обмен должен идти очень быстро, даже при низкой температуре. В органических соединениях около атома водорода в связях C — H нет свободных электронных пар, и присоединение протона (дейтерона) требует разрыва связи C — H в том же элементарном акте или до него, после чего только может образоваться новая валентная связь C — H или C — D. Этот процесс требует, очевидно, значительной энергии активации, и обмен или совсем не идет, или более или менее сильно замедлен.

Первый тип обмена был условно назван быстрым, а второй — медленным. Это, конечно, не исключает того, что в отдельных случаях обмен по медленному механизму может протекать довольно быстро. Существенным классификационным признаком обоих механизмов обмена служит влияние заместителей или катализаторов, которые имеют решающее значение в механизме медленного обмена и несущественны (по крайней мере, при современном уровне изучения кинетики очень быстрых реакций) для механизма быстрого обмена.

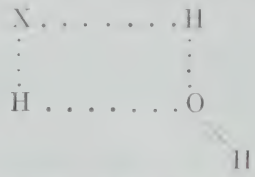
Для подтверждения этих предположений моими сотрудниками Л. В. Сулима и И. Г. Хаскиным был поставлен ряд опытов. Оказалось, что в отличие от аммиака в ионе аммония, где около атома азота нет свободных электронных пар, обмен идет с измеримой скоростью и еще больше замедляется в присутствии кислот. Мы объяснили это тем, что обмен идет не в самом NH_4^+, а в аммиаке, который находится с ним в гидролитическом равновесии, так что скорость обмена определяется скоростью гидролиза. В связях P — H фосфористой кислоты и ее аниона обмен совсем не идет в соответствии с тем, что в них около атома фосфора нет свободных электронных пар. Он сравнительно быстро идет в тех же связях фосфорноватистой кислоты в результате таутомерной перегруппировки $H_2P(O)(OH) = H\ddot{P}(OH)_2$, при которой около атома фосфора освобождается электронная пара. Этот путь обмена был подтвержден сравнением его кинетики с кинетикой окисления H_3PO_2, проходящей через ту же ступень таутомерного превращения. В связях Si — H трисиланов, где опять-таки около атома кремния нет свободных электронных пар, обмен не был обнаружен даже в весьма жестких условиях.

К приведенным данным надо добавить, что в настоящее время неизвестно ни одного достоверного случая, где бы обмен в связях X — H в растворе донора дейтерия не протекал неизмеримо быстро, если в оболочке атома X имеется свободная электронная пара. Также неизвестно ни одного случая, где при отсутствии такой пары обмен был бы более или менее быстрым в отсутствие условий, сильно активирующих связь X — H. В связях C — H углеводородов примеры наиболее быстрого обмена были найдены в среде жидкого $ND_3 + ND_2^-$ благодаря сильной основности такой среды, но и в этих особенно благоприятных условиях обмен протекает с измеримой скоростью [2].

2

Быстрый водородный обмен в связях N — H, O — H, S — H и других в растворенных соединениях обычно приписывают их электролитической диссоциации. Например, в растворах в тяжелой воде свободные ионы H_3O^+ или OH^- от растворенного вещества замещаются такими же ионами D_3O^+ или OD^- от воды. Электролитическая диссоциация, подобно обменным реакциям упомянутых выше связей, действительно, идет неизмеримо

быстро. Более внимательное рассмотрение вопроса приводит, однако, к заключению, что в механизме быстрого обмена электролитическая диссоциация не должна играть решающей роли. Можно привести много примеров практически мгновенного обмена, когда равновесная концентрация свободных ионов, участвующих в нем, имеет величины порядка 10^{-14} или меньше, что недостаточно для столь быстрого обмена. Правильнее считать, что обмен по быстрому механизму и электролитическая диссоциация — это два параллельных процесса, второй из которых, конечно, тоже ведет к обмену, но более медленному, чем первый. Действительно, диссоциация, повидимому, идет через ступень промежуточного комплекса типа:



(для примера диссоциации кислоты в воде) с поляризационными (в частности, водородными) связями. Разрыв таких комплексов на $X^- + H_3O^+$ или на $HXH^+ + OH^-$, очевидно, требует значительно большей энергии активации, чем симметричный процесс перехода двух протонов на свободные электронные пары в комплексе

что составляет, как указано выше, характерную особенность механизма быстрого обмена. При отсутствии свободных электронных пар около атомов X или D энергия активации должна быть высокой, так как в соответствующем промежуточном комплексе слабые поляризационные связи X — D и Y — H могут превратиться в валентные лишь в процессе освобождения электронных пар из первоначальных валентных связей X — H и Y — D. Этот процесс может идти медленнее электролитической диссоциации. Поэтому обмен по механизму медленного обмена может протекать как в едином акте (что обычно называют ассоциативным механизмом обмена), так и через предварительную ступень электролитической диссоциации (ионизационный механизм обмена).

Рассмотренные соображения можно распространить и на другие протолитические реакции. Они, повидимому, объясняют очень малую кислотность углеводородов. Отсутствие свободных электронных пар около атомов углерода в связях C — H, малая склонность этих атомов к координативному присоединению и к участию в водородных связях, — все это затрудняет образование соответствующих промежуточных комплексов.

При механизме медленного обмена, в противоположность механизму быстрого обмена, решающее влияние на скорость имеют факторы, ослабляющие первоначальные связи X — H. Наиболее существенные из них — большая разница в кислотности обоих участников обмена, подходящие заместители и сопряжение связей. Первое проявляется в чувствительности обмена к кислотно-основному катализу и особенно — в резком изменении скорости обмена при переходе от D_2O к жидким ND_3 или DBr, как было показано в недавних обширных исследованиях А. И. Шатенштейна [3]. Влияние заместителей хорошо известно из многих примеров обмена в органических соединениях. Из эффектов сопряжения в водородном

обмене непосредственно влияет $\sigma - \pi$-сопряжение (так как связь X — H есть σ-связь), как установлено было А. Н. Несмеяновым [4] и экспериментально подтверждено в работах А. Н. Несмеянова, Д. Н. Курсанова [5], А. И. Шатенштейна [3] и Г. П. Миклухина [6].

Здесь не рассматривается радикальный механизм обмена в растворах, связанный с гомолитическим разрывом связей, так как имеющийся материал еще недостаточен для обобщающих выводов.

КИСЛОРОДНЫЙ ОБМЕН

1

Обмен изотопов кислорода в растворе значительно отличается от водородного. Он почти всегда протекает более или менее медленно и сильно зависит от кислотности или основности среды. Выбор объектов и условий при его изучении носил большей частью случайный характер, и экспериментальные данные разных авторов в ряде случаев совершенно противоречивы. Все это затрудняет получение обобщающих выводов о механизме кислородного обмена.

Из многих вариантов кислородного обмена основными являются следующие:

а) Обмен в анионах через образование свободных кислот или их ангидридов, например:

$$HSO_4^- + H^+ = SO_3 + H_2O.$$

Этим путем разные авторы объясняли обмен в HSO_4^-, HSO_3^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_4^-, ClO_3^-, HCO_3^-, CO_2 и др. Однако некоторые из этих веществ обменивают кислород также и в щелочной среде, для которой указанный механизм непригоден. Тем более, он не согласуется с иногда наблюдаемым щелочным катализом (бихроматы, селениты и др.)

б) Обмен через присоединение-отнятие гидроксильного иона, который иногда предлагают для объяснения обмена в карбонильных соединениях в условиях щелочного катализа. Этот механизм может иметь лишь очень ограниченное распространение. Он не объясняет ни обмена в кислой среде, ни, тем более, чаще всего наблюдаемого в органических анионах кислотного катализа [8].

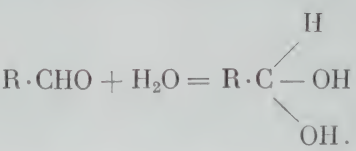
в) Обмен через ионизацию непосредственно или после промежуточного присоединения протона. Такой механизм, конечно, вполне удовлетворительно объясняет обмен гидроксильных групп сильных оснований с водой, но встречает затруднения и требует искусственных дополнительных допущений в других случаях.

г) Обмен через гидролиз, например:

$$2\,CrO_4^{2-} + H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^-.$$

Так объясняли обмен в BO_2^{2-}, $B_4O_7^{2-}$, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и др. Несомненно, что этот механизм заслуживает внимания, особенно для анионов слабых кислот, где он вполне вероятен. В ряде случаев он, однако, не согласуется с характером влияния кислот и оснований на скорость обмена и с нарушениями соответствия между скоростью обмена и силой кислот.

д) Обмен через промежуточное присоединение воды с образованием орто-формы, например:



Такой механизм хорошо объясняет обмен в карбониле органических соединений и согласуется с известными химическими свойствами этой группы. Для объяснения других случаев обмена к нему не прибегали. К этому механизму мы ниже вернемся.

е) Была сделана попытка характеризовать способность к кислородному обмену и его скорость степенью полярности группы X — O, в которой он протекает [7], но объективное сопоставление с известными экспериментальными данными может лишь в слабой степени подкрепить эту точку зрения.

Сопоставление имеющегося, все еще очень скудного материала по кислородному обмену в растворах не обнаруживает простой связи с природой обменивающихся соединений. Как видно из дальнейшего, некоторый успех в этом направлении может быть также достигнут при учете индивидуального строения электронных оболочек в растворах.

2

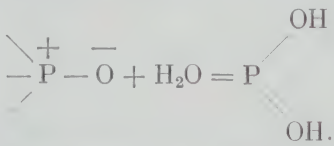
Сравнение скорости кислородного обмена в кислотах фосфора и их солях в работе Л. В. Сулима и автора [9] дает ряд (в скобках — полупериод обмена в часах для концентрированных растворов и температура опыта):

$$H_3PO_2\,(<0{,}2;\ 40^\circ) > H_3PO_3\,(6{,}5;\ 63^\circ) > H_3PO_4\,(70;\ 100^\circ)$$

и для анионов

$$H_2PO_2^-\,(10;\ 100^\circ) > HPO_3^{2-},\ H_2PO_4^-,\ HPO_4^{2-},\ PO_4^{3-}\,(0;\ 100^\circ).$$

Все три кислоты имеют однотипное строение $H_2P(O)(OH)$, $HP(O)(OH)_2$ и $P(O)(OH)_3$, так что в этом ряду ясно обнаруживается замедление обмена с увеличением числа гидроксильных групп, связанных с фосфором, а также при переходе от кислоты к ее аниону[1]. Найденные соотношения хорошо объясняются механизмом, обычно принимаемым для объяснения обмена в карбонильной группе: промежуточным присоединением воды по формально двойной связи P = O



Увеличение числа гидроксильных групп, связанных с фосфором, уменьшает положительный заряд на последнем и его способность к нуклеофильному присоединению гидроксила воды. В том же направ-

[1] Более быстрый обмен в растворе частично диссоциированной кислоты нельзя приписать кислотному катализу обмена в анионе, так как в растворах этих солей такой катализ не был обнаружен. Также в них не был обнаружен катализ основаниями.

лении в еще большей степени действуют свободные отрицательные заряды на атомах кислорода в анионах.

Из того отрывочного экспериментального материала, которым в настоящее время можно располагать, могут быть сделаны те же выводы для других случаев кислородного обмена. Он легко идет в концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 (где преобладают недиссоциированные молекулы) и в растворах слабых кислот (H_2SO_3, H_2CO_3), но гораздо медленнее в разбавленных растворах первых, в кислых анионах HSO_4^-, HSO_3^-, HCO_3^- и еще медленнее в SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, NO_3^- и CO_3^{2-}. Медленный обмен наблюдается в карбоновых кислотах, но не в их солях. Этот же механизм объясняет отсутствие обмена в гидроксильных группах спиртов и однозамещенных фенолов.

3

Рассмотренный механизм применим, конечно, не ко всем случаям кислородного обмена. Он возможен лишь, если центральный атом способен к координативному присоединению с увеличением числа электронов в его оболочке. Например, отсутствие заметного обмена в перхлоратах следует приписать неспособности хлора к экспансии электронной оболочки сверх октета. В периодатах, где такая экспансия возможна (например, H_5JO_6), обмен идет неизмеримо быстро, как показала недавно Н. А. Высоцкая.

С другой стороны, этот механизм требует значительной поляризации связи X — O со смещением электронов к атому кислорода. Степень такой поляризации должна, как указывалось выше, существенно влиять на скорость обмена. Она должна зависеть от заместителей и от $\sigma - \pi$-сопряжения в цепи $A - B - X - O$, в свою очередь зависящего от полярности группы X — O [4]. К последнему, очевидно, сводится влияние гидроксильных групп в обмене в кислотах фосфора, где связь P — O носит частично характер двойной.

Дальнейшие исследования покажут, насколько распространен предлагаемый механизм кислородного обмена, но уже из имеющихся данных можно заключить о тесной связи обмена со строением электронных оболочек молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский. Изв. АН СССР, ОХН, 3 (1949).
2. А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич, Л. Н. Васильева, М. Файвуш. ДАН СССР, **79**, 479 (1951); **85**, 381 (1952).
3. А. И. Шатенштейн. Усп. химии, **21**, 914 (1952).
4. А. Н. Несмеянов. Уч. зап. МГУ, **132**, 5 (1950).
5. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес. Изв. АН СССР, ОХН, 592 (1949); А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, Т. А. Смолина, З. Н. Парнес. Там же, 598 (1949); Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес. ДАН СССР, **91**, 1125 (1953).
6. Г. П. Миклухин. ДАН СССР, **70**, 437 (1950).
7. M. Haissinsky, P. Daudel. Bull. Soc. Chim., 552 (1947).
8. А. И. Бродский. Журн. общ. химии, 5 (1954).
9. А. И. Бродский, Л. В. Сулима. ДАН СССР, **92**, 589 (1953).

Г. П. МИКЛУХИН и А. Ф. РЕКАШЕВА

ИСТОЧНИКИ И ПУТИ ВОДОРОДА ПРИ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование механизма химических реакций связано прежде всего с выяснением того, какие атомы или группы атомов перемещаются от одного из реагирующих соединений к другому при их взаимодействии.

В ряде случаев, особенно для реакций неорганических соединений, ответ на этот вопрос очевиден. Однако при исследовании превращений органических соединений решение этой задачи зачастую сильно осложняется. Так, до самого последнего времени не было экспериментальных данных о том, какие из атомов водорода этилового спирта или фосфорноватистой кислоты (из гидроксильных групп или из ковалентных связей C — H или P — H) перемещаются к углеводородным радикалам солей диазония или других соединений при их восстановлении.

Решение такого рода вопросов возможно только с помощью метода меченых атомов, позволяющего проследить пути тех или иных атомов во время исследуемого процесса. Однако возможность маркирования атомов сильно ограничена или совсем исчезает в тех случаях, когда атомы меченого соединения подвижны и легко обмениваются со средой.

В этом докладе, на основании как литературных данных, так и собственных исследований, рассмотрены пути перемещения водорода при некоторых реакциях органических соединений.

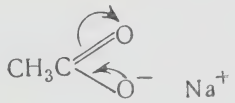
Подробно останавливаться на реакциях обмена изотопов водорода мы не будем, так как фактический материал достаточно хорошо освещен в литературе, а механизм обмена изотопами водорода рассматривается в докладе А. И. Бродского. Здесь необходимо все же напомнить, что в отличие от атомов водорода связей O — H, N — H, S — H, Cl — H обмен атомов водорода в связях с углеродом сильно затруднен. Для того чтобы обмен произошел, необходима поляризация ковалентной связи C — H. Она может быть вызвана введениями соответствующих заместителей в молекулу обменивающегося соединения, применением кислотных и основных катализаторов или, как показали работы А. И. Шатенштейна и его сотрудников по обмену углеводородов в неводных средах, проведением обмена с мощными донорами или акцепторами протонов.

Влияние таких заместителей, как нитрогруппа или карбоксил, хорошо известно. Новым в этом отношении является обнаруженное вами влияние различных металлов, введенных в карбоксильную группу карбоновых кислот, на подвижность атомов водорода в α-положении. Для солей уксусной кислоты при взаимодействии их с тяжелой водой полупериоды обмена таковы (150°):

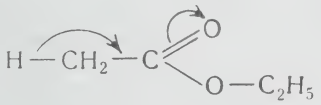
Элемент	Pb	Ag	Hg	Cd	H	Na
Полупериод обмена, часы	7	10	22	46	105	140

Обмен уксусноэтилового эфира с тяжелым спиртом происходит еще быстрее, чем обмен уксуснокислого свинца с водой. Из этого следует, что в отношении подвижности атомов водорода метильной группы соли таких металлов, как свинец или серебро, стоят ближе к сложным эфирам, чем к обычным солям (солям сильных оснований) [1].

Это можно объяснить, исходя из представления о сопряжении простых и двойных связей и учитывая полярность связей O — X карбоксильной группы (X — металл, остаток спирта и др.). Если связь O — X полярна, как, например, в ацетате натрия, то происходит главным образом сопряжение π-электронов связи C = O и σ-электронов полярной связи O — X



Если же связь O — X ковалентна, как, например, в уксусноэтиловом эфире, то влияние группы C = O распространяется также и на связи C — H метильной группы, поляризуя их и облегчая отщепление водорода в виде протона



Связь O — Pb в уксуснокислом свинце малополярна, и поэтому в отношении лабилизации водорода метильной группы эта соль стоит ближе к эфиру, чем к уксуснокислому натрию.

Подвижность атомов водорода метильной группы в уксуснокислом свинце проявляется также в том, что это соединение способно конденсироваться с бензальдегидом в отсутствие уксусного ангидрида [6], подобно эфирам

$$C_6H_5CHO + CH_3 - COOPb \rightarrow C_6H_5CH = CHCOOPb + H_2O.$$

Эта разновидность реакции Перкина, открытая при изучении обмена изотопов водорода в солях уксусной кислоты, проливает свет на механизм самого синтеза. Спор об участниках реакции — ангидрид или соль — беспредметен, пока не указано, какая соль реагирует. Если соль обладает неподвижными атомами водорода, как, например, уксуснокислый натрий, то конденсируется ангидрид, если применен уксуснокислый свинец, то ангидрид не нужен, так как сама соль содержит подвижные атомы водорода.

Эти данные говорят также о том, что предварительная энолизация не является необходимой стадией реакции. Возможность осуществления реакции связана с подвижностью водорода, а энолизация лишь следствие, а не причина этой подвижности.

Обменные реакции солей уксусной кислоты с водой протекают в условиях основного катализа. Было интересно изучить закономерности обмена также в кислых растворах. Для этой цели мы исследовали обмен производных уксусной кислоты с безводной тяжелой уксусной кислотой

с дейтерием в гидроксиле (CH_3COOD). В этом случае химическое взаимодействие не меняет состава реакционной смеси

$$CH_3COOX + CH_3COOD \rightarrow CH_3COOD + CH_3COOX. \quad (1)$$

В то же время обменная реакция идет:

$$CH_3COOX + CH_3COOD \rightarrow CH_2DCOOX + CH_3COOH. \quad (2)$$

Оказалось, что и здесь различные соли обмениваются с различными скоростями. Порядок изменения подвижности водорода оказался обратным по сравнению с обменом с D_2O.

В порядке убывания лабилизирующего влияния различные заместители можно расположить в такой ряд:

$$(CH_3COO)_2O > K > Cd > Pb > H > C_2H_5.$$

Найденную закономерность легко объяснить, предположив, что в этих условиях в действительности обмен идет в молекулах уксусной кислоты, а соли и другие производные играют роль катализаторов. Чем сильнее основание, присутствующее в смеси, тем быстрее идет обмен. Сравнительно медленная реакция изотопного обмена (2) сопровождается быстрым обменом ацетатными остатками (1). Поэтому результат получается такой, как если бы обменивались сами соли.

Заканчивая это краткое рассмотрение реакций изотопного обмена водорода в связях С — Н органических соединений, следует подчеркнуть, что, во-первых, во всех известных до настоящего времени случаях водород перемещается от одного обменивающегося соединения к другому в виде протона, и, таким образом, реакции водородного обмена следует отнести к классу протолитических реакций и, во-вторых, в огромном большинстве случаев обмен водорода в связях С — Н с тяжелой водой и с тяжелыми спиртами настолько затруднен, что представляется полная возможность следить за перемещением водорода в ряде органических реакций, пометив его дейтерием.

Интересно отметить, что даже при наличии обмена меченого водорода со средой изучение источников водорода становится возможным, если скорость исследуемого химического процесса соизмерима со скоростью изотопного обмена или превышает ее.

Первой работой, установившей источник водорода при окислительно-восстановительной реакции, было исследование Фреденхагена и Бонгеффера [2]. Эти авторы показали, что при проведении реакции Канниццаро в тяжелой воде образующийся спирт не содержит избыточного количества дейтерия в связях С — Н. Следовательно, реакция идет по схеме

$$RCHO + RCHO + NaOD \longrightarrow RCH_2OD + RCOONa,$$

т. е. атом водорода одной молекулы альдегида переходит к атому углерода другой молекулы непосредственно, без участия растворителя. Этот последний факт представляется нам очень интересным, так как свидетельствует о том, что водород от одной молекулы альдегида перемещается к другой молекуле, в отличие от реакций изотопного обмена, не в виде протона, а в виде атома (в противном случае должен бы был произойти обмен со средой, и спирт содержал бы избыточное количество

дейтерия). Следовательно, при некоторых органических реакциях, протекающих в растворах, кроме ионной подвижности водорода, широко демонстрируемой реакциями изотопного обмена, играет существенную роль иной вид подвижности — подвижность водорода в виде атома.

В связи с этим необходимо несколько подробнее остановиться на вопросе о подвижности атомов при реакциях.

Говоря о подвижности того или иного атома или группы, чаще всего подразумевают ионную или ионоидную подвижность. Однако ковалентная связь может расщепляться или на два иона

$$A:B \rightarrow [A:]^- + B^+,$$

или на два радикала или атома

$$A:B \rightarrow \dot{A} + \dot{B},$$

т. е. гетеролитически или гомолитически. Энергетически гомолитическое расщепление связей более выгодно, так как гетеролитическое расщепление требует затраты энергии на раздвижение противоположно заряженных ионов. Поэтому реакции в газовой фазе чаще всего имеют гомолитический, радикальный механизм, что, в частности, доказано работами Н. Н. Семенова и его школы.

В растворах, особенно растворах полярных соединений в полярных растворителях, взаимодействие молекул растворителя с растворенными соединениями, проявляющееся в сольватации последних, еще до акта реакции растягивает связи, благодаря чему энергия, необходимая для гетеролитического расщепления связей, сильно снижается. Таким образом, гомолиз связей выгоднее, чем гетеролиз, если не учитывать влияние растворителя. Он менее выгоден для ряда реакций, особенно в полярных средах для полярных соединений.

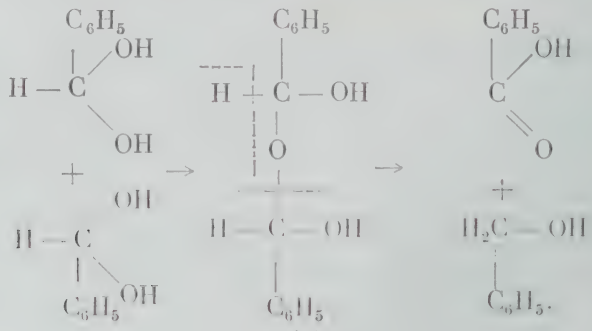
В соответствии с этим в настоящее время накопилось достаточно большое число данных, убеждающих в том, что и при химических превращениях в растворах, идущих за счет разрыва ковалентных связей, гомолитическое расщепление распространено довольно широко. Так, например, перекись водорода не обменивает свой кислород на кислород воды. Гидроксил перекиси не лабилен при ионных реакциях, связь O — O при этих реакциях не рвется, но хорошо известны реакции окисления перекисью водорода, имеющие безусловно радикальный механизм и сопровождающиеся гомолитическим расщеплением связи O — O.

Сопоставляя направление течения ионных и ионоидных процессов с процессами радикального типа, нам представляется вполне обоснованным сделать вывод о том, что ионные процессы протекают преимущественно по полярным связям. Чем более полярна та или иная связь, тем легче идет ионный процесс с участием этой связи. Величина энергии связей при этом решающей роли не играет. Под энергией связи мы подразумеваем энергию, необходимую для разрыва связи с образованием атомов или радикалов, а не ионов.

В противоположность этому при гомолитических процессах направление их определяется главным образом энергиями связей, а вопрос о полярности играет подчиненную роль. Это положение, возможно, имеет исключения, но оно согласуется с большим числом фактов и поэтому заслуживает внимания. В той же перекиси водорода связь O — O непрочная, ее энергия всего 40 ккал/моль. Гомолитическое расщепление идет быстро. Полярность этой связи мала, и ионный процесс обмена кислородом с водой не идет.

Сделав это отступление, можно вернуться к вопросу о механизме реакции Канниццаро. При этой реакции происходит перемещение атома водорода от одного атома углерода к другому без участия растворителя.

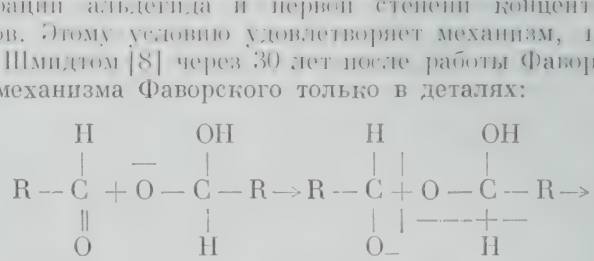
Вывод может быть только один — стадия перемещения водорода связана с гомолитическим расщеплением связи С — Н. Этот вывод может быть согласован с механизмом реакции Канниццаро, предполагающим образование промежуточных соединений с участием двух молекул альдегида. Впервые подобный механизм был предложен А. Е. Фаворским еще в 1895 г. [7]. Согласно этому механизму, две гидратированные молекулы альдегида, теряя воду, образуют диоксиэфир(а), который распадается так, что «ангидридный кислород отходит всецело к одному углеродному атому, а атом водорода от этого последнего перемещается к тому углеродному атому, с которым только что порвалась кислородная связь».



(3)

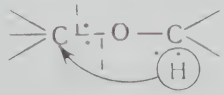
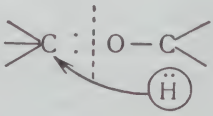
(а)

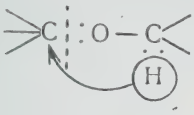
Дальнейшие исследования внесли только одно исправление в этот механизм: скорость реакции Канниццаро чаще всего пропорциональна квадрату концентрации альдегида и первой степени концентрации гидроксильных ионов. Этому условию удовлетворяет механизм, предложенный Меервейном и Шмидтом [8] через 30 лет после работы Фаворского и отличающийся от механизма Фаворского только в деталях:



(б)

$$\rightarrow RCH_2O^- + RCOOH \rightarrow RCH_2OH + RCOO^-. \qquad (4)$$

Как происходит расщепление связей в промежуточных соединениях (а) и (б), оставалось неизвестным. Возможны три варианта: гомолитическое расщепление связей  , отщепление Н с парой электронов, т. е. в виде иона гидрида  , и отщепление про-

тона 

. Отщепление водорода в виде протона исключается, так как в этом случае при проведении реакции в тяжелой воде в C — H связях молекулы спирта должен был бы появиться дейтерий за счет обмена перемещающегося водорода со средой. Можно возразить, что протон перемещается внутримолекулярно, и поэтому обмена со средой не происходит. Это неверно, так как реакция Канниццаро проводится в концентрированном растворе щелочи, и если только водород получил бы сколько-нибудь заметный положительный заряд, он был бы немедленно атакован гидроксильными ионами. Действительно, внутримолекулярные процессы могут протекать только тогда, когда перемещающиеся атомы или группы не взаимодействуют с растворителем.

Отщепление водорода в виде иона гидрида H^- очень мало вероятно по тем же соображениям. Если бы водород перемещался в виде H^-, он должен был бы реагировать с растворителем — водой, образуя молекулярный водород, что в действительности не наблюдается. Гидриды металлов бурно разрушаются водой, даже в щелочных растворах. Есть, однако, прямое доказательство неправильности механизма с участием ионов гидрида при реакции Канниццаро. Это доказательство основано на определении изотопного эффекта при диспропорционировании бензойного альдегида, меченного в карбонильной группе дейтерием (C_6H_5CDO).

Несколько слов об изотопном эффекте и его роли при изучении механизмов химических реакций.

Представление о тождестве химических свойств изотопов одного и того же элемента правильно лишь в первом приближении. Чем больше относительная разность масс двух изотопов, тем больше они отличаются друг от друга по своим химическим свойствам. Для изотопов водорода это различие доходит до того, что некоторые энзиматические процессы, легко идущие с соединением обычного изотопного состава, совершенно не могут осуществляться при применении того же соединения, но содержащего вместо водорода тритий.

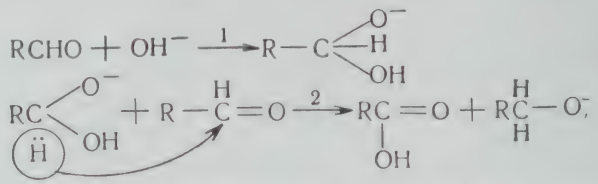
Различие в поведении изотопов зависит от разности нулевых энергий соответствующих связей элемент—изотоп. Связь какого-либо элемента с более тяжелым изотопом имеет меньшую нулевую энергию, чем та же связь с более легким изотопом того же элемента. Вследствие этого тяжелые изотопы отщепляются медленнее легких, разрыв связи R — Y* требует большей энергии активации, чем разрыв такой же связи R — Y (здесь Y* — тяжелый изотоп какого-либо элемента). Это явление носит название «изотопного эффекта».

С влиянием изотопного эффекта нельзя не считаться при применении в качестве меченых атомов изотопов водорода — дейтерия и трития. Он имеет вполне реальное значение и для изотопов кислорода O^{16} и O^{18} или углерода C^{12} и C^{14}.

Недавно мы показали, что при проведении реакции Канниццаро с тяжелым бензойным альдегидом C_6H_5CDO отношение содержания дейтерия в исходном альдегиде к содержанию дейтерия в связях C — H образующегося спирта (реакция не доводилась до конца) не превышает 1,4. Обычно изотопный эффект для связей C — H и C — D равен 3—7.

Следовательно, изотопный эффект при реакции Канниццаро почти не обнаруживается.

Для того чтобы механизм реакции Канниццаро, предполагающий перемещение водорода в виде иона гидрида [9]



согласовался с кинетическими данными, стадией, определяющей скорость процесса, должна быть стадия (2) — стадия разрыва связи C — H. В этом случае должен был бы наблюдаться обычный изотопный эффект, так как бензойный альдегид содержит связи C — D и C — H. Первые расщепляются медленнее вторых, и, следовательно, бензиловый спирт должен был бы содержать меньше дейтерия, чем остающийся непрореагировавший альдегид. Таким образом, этот механизм, предлагаемый Хамметом, Александером и другими, надо считать отвергнутым.

С другой стороны, механизм реакции, предложенный Фаворским или Меервейном, согласуется с кинетикой реакции Канниццаро и в то же время хорошо объясняет отсутствие изотопного эффекта. Скорость реакции определяется стадией образования промежуточного соединения. Распад этого соединения должен происходить независимо от того, содержит ли он связи C — D или C — H. Необходимо только предположить, что образование комплекса необратимо, т. е. что общая скорость реакции определяется скоростью образования комплексов.

Таким образом, наиболее вероятным представляется гомолитическое расщепление связей при распаде промежуточного соединения. Свободно радикальный механизм реакции Канниццаро также, повидимому, возможен, однако не типичен для обычных условий проведения этой реакции. Он наблюдается только в специфических условиях или в присутствии катализаторов радикальных процессов. Это было доказано исследованиями Кудрявцева и Шилова, а также Караша и других.

Возможность протекания реакции диспропорционирования по свободно радикальному механизму в определенных условиях также говорит в пользу гомолитического расщепления связей при проведении реакции обычным способом. Примеры легкого перехода гомолитических механизмов в свободно радикальные известны; дальше о них будет сказано более подробно.

С помощью дейтерия нами был изучен механизм реакции, близкой к диспропорционированию альдегидов, а именно: реакции восстановления альдегидов и кетонов спиртами в присутствии алкоголятов алюминия (реакция Меервейна — Пондорфа). Реакция идет по схеме

$$RCHO + R'CH_2OD \xrightarrow{(R'CH_2O)_3Al} RCH_2OD + R'CHO.$$

Вероятнее всего донором для восстанавливающейся молекулы альдегида является алкоголят, а не спирт. Однако даже в этом случае интересно было установить путь водорода: имеет ли место непосредственный переход водорода, как в реакции Канниццаро, или в процессе участвует водород растворителя. В зависимости от этого можно было бы судить о характере расщепления связей в исследуемой реакции.

Прежде всего необходимо отметить, что спирты и кетоны обратимо

окисляются и восстанавливаются не только в присутствии алкоголятов, но и при действии ультрафиолетового света. Это свидетельствует о том, что подобные процессы могут осуществляться по свободно радикальному механизму.

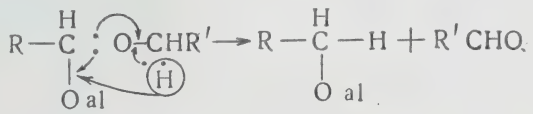
Подобие механизмов реакций Канниццаро и Меервейна — Пондорфа обсуждалось неоднократно. Из предположений о механизме последней наиболее вероятными представляются те, в которых допускается промежуточное образование комплексов молекул карбонильных соединений с алкоголятом, аналогичных соединению (б) при реакции Канниццаро

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}} + alOCH_2R' \rightarrow R\overset{\overset{\displaystyle Oal}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-OCH_2R \quad (al = \tfrac{1}{3}Al)\ .$$

При проведении реакции востановления бензальдегида и фурфурола этилатом алюминия в тяжелом этиловом спирте C_2H_5OD нами было показано, что вновь образующиеся спирты не содержат избыточного количества дейтерия в связях С—Н, т. е., что перемещение водорода от связей С—Н молекул восстановителя к атому углерода восстанавливаемого соединения происходит без участия подвижного водорода растворителя. Это отвергает возможность перемещения водорода в виде протона.

Внутримолекулярное или межмолекулярное перемещение водорода в виде иона гидрида представляется совершенно невероятным, так как реакция идет в кислой среде[1], и в этих условиях, если бы водород приобретал отрицательный заряд, он, несомненно, взаимодействовал бы с протонами, образуя молекулярный водород, а не перемещался бы к атому карбонильного углерода.

Таким образом, и в этом случае наиболее вероятным механизмом является гомолитическое перемещение водорода в промежуточном соединении



Есть основания предполагать, что реакции восстановительного метилирования также идут по аналогичному механизму. Относительно этих реакций известно следующее: Виньо и его сотрудники [4] синтезировали ди-(метил-d_1)-аминоэтанол из аминоэтанола, муравьиного альдегида и муравьиной d_1-кислоты. При проведении той же реакции с помощью муравьиной кислоты HCOOD был получен диметиламиноэтанол, не содержащий дейтерия.

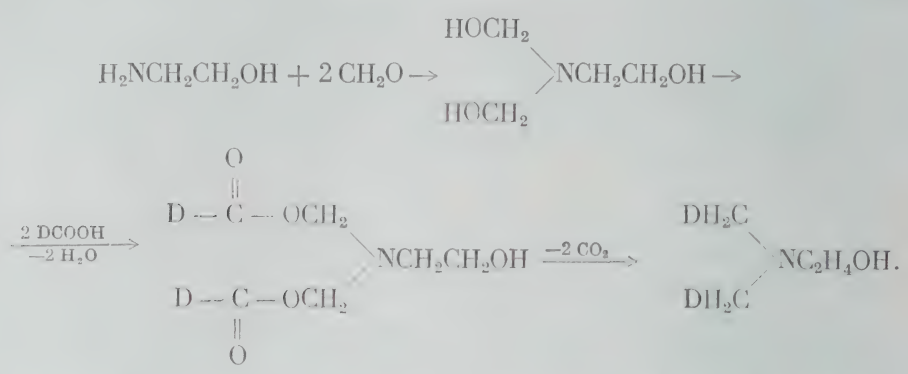
В другой работе [5] с помощью C^{14} было показано, что при взаимодействии производных пиперидина с муравьиным альдегидом, меченым C^{14}, и обычной муравьиной кислотой образуется так называемый димерол N-метил — C^{14}, источником углерода метильной группы которого служит муравьиный альдегид. Реакция идет по схеме

$$>NH + H_2C^{14}O + HCOOH \rightarrow >N-C^{14}H_3 + CO_2 + H_2O.$$

[1] Известно, что алкоголяты алюминия с избытком спирта образуют комплексные соединения, так называемые алкоксокислоты

$$(RCH_2O)_3Al + RCH_2OH \rightarrow [Al(OCH_2R)_4]^-H^+$$

Сопоставление этих двух наблюдений позволяет предположить следующий механизм подобных реакций. Например, образование ди-(метил-d_1)-аминоэтанола должно идти по схеме



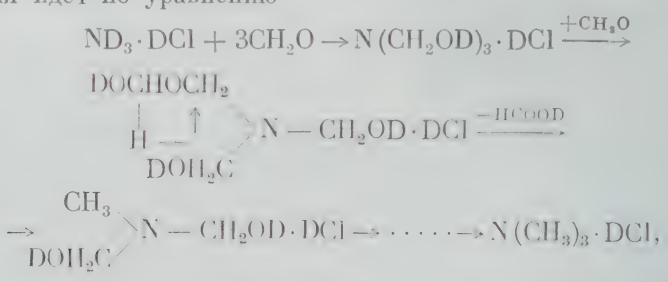
Здесь также, повидимому, происходит гомолитический распад связей C—D, так как иначе в группе CH_2D было бы меньше дейтерия, чем в связи C—D муравьиной кислоты, за счет обмена с растворителем.

В самое последнее время нам удалось показать, что триметиламин, образующийся из тяжелого хлористого аммония и обычного муравьиного альдегида

$$9CH_2O + 2ND_3DCl \rightarrow 2(CH_3)_3N\cdot DCl + 3CO_2 + 3D_2O,$$

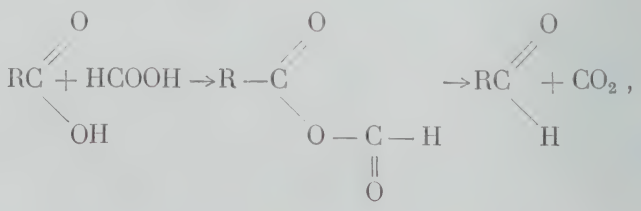
не содержит дейтерия в C—H связях, т. е. донором водорода для метильных групп служит муравьиный альдегид. Это тоже реакция восстановительного метилирования, механизм которой, повидимому, подобен изображенному выше.

Реакция идет по уравнению



так как и в этом случае происходит непосредственное перемещение водорода от углерода восстановителя к углероду восстанавливаемого соединения.

Можно думать, что таков же механизм каталитического восстановления карбоновых кислот, предложенного П. П. Шорыгиным



а также механизм образования бензойного альдегида из хлористого бензила и уротропина:

$$C_6H_5CH_2Cl + CH_2O \xrightarrow{NH_3, H_2O} C_6H_5\underset{H}{CH}OCH_2OH \rightarrow C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + CH_3OH$$

и, вероятно, многие другие, характерной чертой которых может служить гомолитический тип расщепления связей.

Непосредственное перемещение водорода от атомов углерода восстановителя к углеводородным радикалам мы наблюдали также и в другой группе реакций, а именно при восстановительно-окислительных превращениях солей диазония и близких к ним соединений и фотораспаде ртутноорганических соединений [3]. Некоторые из этих работ выполнены совместно с Г. А. Разуваевым, Г. Г. Петуховым и Б. Е. Грузом [10].

При восстановлении солей диазония этиловым спиртом к остатку соли диазония переходит водород от связей спирта С—Н, а не О—Н.

Так как при проведении реакции с этиловым спиртом с дейтерием в гидроксиле были получены углеводороды, не содержащие избыточного количества дейтерия, то мы предполагаем, что реакция идет по гомолитическому механизму

$$R-N_2-Cl + DOCH_2CH_3 \rightarrow R-N=N-O-\overset{H}{\underset{H}{C}}-CH_3 + DCl$$

$$RH + N_2 + HC(=O)-CH_3$$

Аналогично этой реакции протекает процесс фоторазложения гидроокиси фенилртути в метиловом и этиловом спиртах, также дающий легкий бензол при использовании спиртов с дейтерием в гидроксиле. Наиболее вероятным представляется такой механизм реакции:

$$PhHgOH + DOCH_2CH_3 \xrightarrow{-HDO} Ph-Hg-O-\overset{H}{\underset{H}{C}}-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow PhH + Hg + CH_3CHO.$$

При восстановлении солей диазония фосфорноватистой кислотой нам удалось показать, что к ароматическому радикалу соли диазония переходят атомы водорода Р—Н, а не О—Н связей восстановителя.

Эта реакция сильно катализируется солями меди и другими окислителями, что свидетельствует о ее свободно радикальном механизме. Возможно, однако, что и в этом случае реакция в отсутствие катализаторов идет по гомолитическому механизму без выделения радикалов в раствор

$$R-N=N-Cl + HO-\overset{D}{\underset{D}{P}}=O \rightarrow R-N=N-O-\overset{D}{\underset{D}{P}}=O \rightarrow$$

$$\rightarrow RD + N_2 + O=\overset{D}{P}=O \left(\xrightarrow{H_2O} HO\overset{D}{\underset{OH}{P}}=O \right).$$

На основании этих данных можно было думать, что непосредственный переход водорода от восстановителя к радикалу соли диазония осуществляется при любых реакциях восстановления солей диазония. Это оказалось не так. При восстановлении солей диазония обычным формальдегидом в тяжелой воде образуется тяжелый углеводород. Мы предположили, что в этом случае реакция идет с образованием промежуточных продуктов восстановления, вероятно, типа оксигидразинов. Водород связей N—H этих соединений успевает обменяться на дейтерий растворителя. Распад обменявшихся молекул оксигидразинов приводит к образованию углеводородов, содержащих избыточное количество дейтерия

$$R-N=N-OH + CH_2O \xrightarrow[HDO]{NaOD} RNH-NHOH + HCOONa,$$

$$RND-NDOD \rightarrow RD + N_2 + DOD.$$

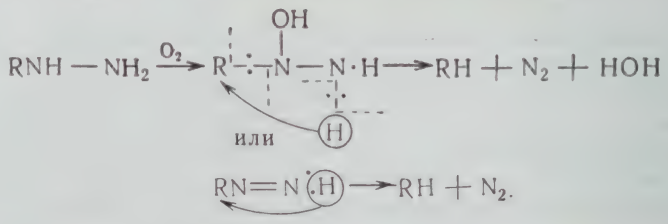
Представляет интерес, что в тех же условиях, но в присутствии солей меди в каталитических количествах восстановление солей диазония муравьиным альдегидом ведет к образованию углеводородов, не содержащих дейтерия, т. е. наблюдается непосредственный переход атомов водорода от восстановителя к радикалу соли диазония. Мы предполагаем, что в присутствии солей меди реакция идет через образование свободных радикалов

$$RN_2^+ + Cu^+ \rightarrow R^\cdot + N_2 + Cu^{2+},$$

$$R^\cdot + HCHO \rightarrow RH + C^\cdot HO,$$

$$\dot{C}HO + Cu^{2+} \rightarrow {}^+CHO + Cu^+;\ {}^+CHO + OD^- \rightarrow HCOOD.$$

Наконец, нам удалось показать, что образование бензола из фенилгидразина под действием сернокислой меди или красной кровяной соли идет за счет перехода к фенильному остатку атомов водорода из связей N—H самого фенилгидразина или промежуточных продуктов его окисления, а не O—H связей растворителя. Мы предполагаем, что и в этом случае, так же как при восстановлении солей диазония формальдегидом в отсутствие солей меди, реакция идет путем гомолитического расщепления связей



Таким образом, в серии работ, в которых исследовались восстановительно-окислительные реакции спиртов, альдегидов и кислот, было показано, что в восстанавливаемые соединения избирательно перемещается водород из менее прочных связей C—H. При восстановлении солей диазония и окислении фенилгидразина установлено, что к ароматическим радикалам переходит водород из менее прочных C—H, N—H и P—H связей восстановителей, а не из их более прочных связей O—H.

Все это дает право считать, что для реакций гомолитического типа характерно расщепление наименее прочных связей. Однако имеются при-

меры восстановительных реакций, в которых принимает участие водород О—Н связей восстановителей.

Хорошо известно, что перекись водорода может служить восстановителем. Точно так же сильным восстановителем является гидрохинон, в котором отщепление водорода идет, вероятнее всего, от кислорода, а не от С—Н связей бензольного кольца. Недавно, с помощью дейтерия, было показано, что при расщеплении третичных гидроперекисей в образующиеся углеводороды переходит водород из связей О—Н, а не С—Н, хотя в реакционной смеси присутствует такой восстановитель, как муравьиный альдегид. Наконец, по нашим предварительным данным, при термическом распаде дифенилртути в тяжелом бензиловом спирте (с дейтерием в гидроксиле) все три атома водорода карбинольной группы спирта с одинаковой скоростью захватываются фенильными радикалами.

С другой стороны, при взаимодействии щелочного раствора муравьиного альдегида с перекисью водорода источником выделяющегося водорода, по данным Бонгеффера и Виртца, является муравьиный альдегид, а не перекись.

Изучение источников и путей водорода при реакциях органических соединений, с нашей точки зрения, представляет большой интерес как попытка проникнуть в самые интимные стороны химических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Миклухин. ДАН СССР, **70**, 437 (1950).
2. H. Fredenhagen, K. Bonhoeffer. Z. phys. Chem., **A. 181**, 379 (1938).
3. А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин. Журн. общ. химии, **24**, 96, 106 (1954).
4. V. Vigneaud, J. F. Chandler, S. Simmonds. J. Biol. Chem., **164**, 603 (1946).
5. W. Targey и др. J. Am. Chem. Soc., **72**, 5126 (1950).
6. Г. П. Миклухин. ДАН СССР, **73**, 117 (1950).
7. А. Е. Фаворслий. ЖРФХО, **27**, 8 (1895); ЖРФХО, **60**, 369 (1928).
8. H. Meerwein, R. Schmidt. Ann. **444**, 221 (1925).
9. E. R. Alexander. Principles of Ionic Organic Reactions; J. Am. Chem. Soc., **70**, 2592 (1948).
10. Г. А. Разуваев и др. ДАН СССР, **90**, 569 (1953).

И. П. ГРАГЕРОВ

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ И СВЯЗАННЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРЕ

Изучение обмена одинаковых алкильных или арильных радикалов между различными органическими соединениями, возможное лишь с применением изотопного метода, представляет интерес, так как позволяет в неискаженном виде получить закономерности подвижности радикалов, важные для понимания свойств и механизма реакций органических веществ. Этим вопросом, однако, почти не занимались.

Очень мало известно и о возможности обмена свободных радикалов или карбониевых ионов на такие же остатки из органической молекулы. По теоретическим соображениям и на основании весьма ограниченного опытного материала [1—3] можно было ожидать, что реакции такого типа (1):

$$R_1^{\cdot}(R_1^{+}) + :X - R \rightarrow R_1 - X: + R\cdot(R^{+}) \qquad (1)$$

должны легко идти с положительными ионами и несколько труднее — с радикалами.

В настоящей работе обменные реакции свободных и связанных радикалов изучались с помощью изотопного метода. Один из реагентов был обогащен дейтерием, и за ходом процесса мы наблюдали по появлению дейтерия в другом реагенте.

I

Обмен между соединениями с мечеными радикалами и соединениями с теми же немечеными радикалами проводился при нагревании смеси этих веществ (иногда с добавками) в запаянных стеклянных ампулах с последующим разделением, фракционированием и изотопным анализом обоих компонентов.

Было найдено, что тяжелый бромистый этил в жестких условиях — при температуре 195° и длительности нагревания 40 час. — не обменивает своих этильных радикалов ни с фенетолом, ни с этилацетатом. Нет обмена в этих условиях и между тяжелым иодбензолом и анизолом.

Значительный обмен — 25% от равновесного и в более мягких условиях (195°, 9 час.) — наблюдается между бромистым этилом и иодистым этилом, но не между последним и фенетолом и не между иодистым метилом и анизолом (обмена нет за 30 час. при 155°). Обмен бромистого этила с диэтилсульфатом идет довольно легко — на 60% за 10 час. при 155°.

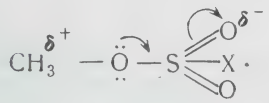
Тяжелый диметилсульфат легко обменивает метильные радикалы с иодистым метилом и метилацетатом (почти полный обмен за 6 час. при 155°; обмен на 60% за 7 час. при 125° для метилацетата), но не с метиловым эфиром паратолуолсульфокислоты (обмена нет за 10 час. при 155°).

Этот последний, наоборот, довольно легко обменивается с иодистым метилом (обмен на 40% за 10 час. при 155°).

В присутствии уксусной кислоты бромистый этил обменивается с этилацетатом на 60% за 40 час. при 195°. Присутствие бромистого алюминия не ведет при 60° к обмену между фенетолом и бромистым этилом[1].

Приведенные, казалось бы, разноречивые данные можно объяснить, исходя из предположения об обмене через промежуточное образование ониевых соединений. Легкость образования этих соединений, а значит, и легкость обмена должны определяться свойствами обоих компонентов обменной реакции — способностью одного из них (акцептора) присоединять положительно заряженные остатки и способностью второго (донора) их отдавать. Акцепторные свойства зависят от того, насколько свободны электронные пары атома-ониевообразователя; донорные свойства — от степени полярности связи, отщепляющей положительно заряженный остаток.

Диметилсульфат и метиловый эфир паратолуолсульфокислоты являются плохими акцепторами, так как группировка SO_2 оттягивает электроны от кислорода



Вследствие этой же особенности строения они являются хорошими донорами. Отсутствие обмена метилами между этими веществами объясняется трудностью образования ониевого соединения между ними. С хорошими акцепторами они, наоборот, легко обмениваются, например, по схеме:

$$CH_3\ddot{J}: + CD_3 - OSO_2X \rightleftarrows \left[\begin{matrix} CH_3 \\ CD_3 \end{matrix}\!\!>\ddot{J}:\right]^{+}OSO_2X^{-} \rightleftarrows CD_3J + CH_3OSO_2X \qquad (2)$$

$$(X = -OCH_3 \text{ или } -\langle\bigcirc\rangle - CH_3),$$

что объясняет обмен с иодистым метилом и метилацетатом.

Бромистый этил не обменивается с фенетолом и этилацетатом в силу недостаточной полярности. По этой же причине нет обмена между иодистым метилом, иодистым этилом и иодбензолом и анизолом и фенетолом. В обмен с диэтилсульфатом бромистый этил вступает, повидимому, как акцептор, и реакция идет по схеме (2)[2].

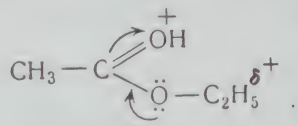
Каталитическое влияние уксусной кислоты на обмен между бромистым этилом и этилацетатом можно объяснить возрастанием донорной

---

[1] В этих опытах анализировался фенетол, оставшийся неизмененным.

[2] Обмен бромистого этила с иодистым этилом трудно объяснить на базе развитых представлений. Возможно, что он зависит от термической диссоциации иодида на радикалы.

способности одного из компонентов реакции, вероятно этилацетата, под влиянием присоединенного протона



Отсутствие каталитического влияния бромистого алюминия на обмен между бромистым этилом и фенетолом объясняется, вероятно, связыванием бромистого алюминия в прочный комплекс с фенетолом и невозможностью, в связи с этим, образования соединения $C_2H_5^{\delta+}—AlBr_4^{\delta-}$, обладающего ярко выраженными донорными свойствами.

Из приведенных данных ясно видна связь между легкостью обмена радикалов и алкилирующей способностью: и та и другая уменьшаются в ряду

$$(CH_3)_2SO_4 > (C_2H_5)_2SO_4 > CH_3 — OSO_2 \langle\bigcirc\rangle — CH_3 .$$

На основании такой связи естественно предположить, что механизм реакций обоих типов сходен и что и в реакциях алкилирования донорные свойства алкилирующего реагента и акцепторные свойства алкилируемого вещества играют важную роль.

2

Для изучения обмена свободных фенильных, метильных и этильных радикалов и положительных фенильных ионов реакция, ведущая к их образованию, проводилась в среде веществ, содержащих те же радикалы и могущих обмениваться по схеме (1).

Источником фенильных радикалов служила реакция термического разложения тяжелого фенилдиазонийхлорида [2] или фотохимического разложения тяжелого иодбензола [4] (освещение лампой ПРК-2 в течение 100 час. с расстояния 5 см), источником ионов $C_6H_5^+$ — реакция разложения тяжелого фенилдиазонийборфторида [2]. Эти превращения проводились в среде дифенилового эфира, фенетола, бромбензола или иодбензола при температуре около 15° в фотохимических опытах, около 100° — в опытах с хлористым фенилдиазонием и около 85° — в опытах с борфтористым фенилдиазонием. На содержание дейтерия анализировались растворитель и хлорбензол или фторбензол, образующиеся при распаде диазониевых солей, а также иодбензол.

В случае протекания реакции обмена хлорбензол, фторбензол и иодбензол должны содержать меньше дейтерия, чем его было в исходных тяжелых веществах, и соответствующее количество дейтерия должно попадать в растворитель.

Было найдено, что в описанных условиях обмен отсутствует как для фенильных радикалов, так и для положительных ионов.

Метильные и этильные радикалы получались фотохимическим разложением тяжелого иодистого метила (освещение 200 час. с расстояния 5 см) или тяжелого иодистого этила (освещение 100 час. с расстояния 5 см) при 15° и, кроме того, по реакции

$$2C_6H_5MgBr + 2\,C_2D_5Br\,(2CD_3J) \xrightarrow[CoCl_2]{} C_6H_5 — C_6H_5 +$$
$$+ 2MgBr_2\,(2MgBrJ) + 2C_2D_5 \cdot (2CD_3^{\cdot}) .$$

Эти превращения проводились в среде анизола, фенетола, метилбутилового эфира или диэтилового эфира. На содержание дейтерия анализировались растворитель и иодистый метил и бромистый этил, а в реакциях с участием магнийбромфенила — газы, образующиеся при превращении этильных или метильных радикалов.

В случае протекания реакции обмена растворитель должен приобретать дейтерий, а тяжелые галогениды или радикалы должны его терять.

Было найдено, что в фотохимических опытах происходит обмен радикалов, достигающий в опытах с иодистым этилом 24%, а в опытах с иодистым метилом — 13% от равновесного, но что обмена нет в случае радикалов $CH_3\cdot$ и $C_2H_5\cdot$, генерированных в реакции с C_6H_5MgBr.

Приведенные данные показывают, что обменные реакции радикалов в изученных случаях протекают с трудом. Они показывают также различие в поведении метильных и этильных радикалов фотохимического происхождения и тех же радикалов, полученных иным путем.

Укажем на то, что эти результаты не согласуются с данными Караша [1], обнаружившего обмен между радикалами $\dot{C}H_3$ и диэтиловым эфиром, и с данными Шоу [5], нашедшего, что иодбензол реагирует с радикалами $\dot{C}_6H_5$, давая соединения $C_6H_5 - \dot{J} - C_6H_5$, что должно вести к обмену.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Kharasch, D. W. Lewis, W. B. Reynolds. J. Am. Chem. Soc., 65, 493 (1943).
2. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова. Изв. АН СССР, ОХН, 213 (1947).
3. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина. Изв. АН СССР, ОХН, 247 (1949).
4. Г. А. Разуваев, М. А. Шубенко. ДАН СССР, **67**, 1049 (1949).
5. P. F. D. Shaw. J. Chem. Soc., 443 (1951).

Г. К. ЛАВРОВСКАЯ, Р. Е. МАРДАЛЕЙШВИЛИ
и В. В. ВОЕВОДСКИЙ

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В СВОБОДНЫХ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛАХ

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия изотопов они широко применяются в химии для изучения механизма сложных химических процессов. Особенно большое число работ выполнено со стабильным изотопом водорода — дейтерием. В этих исследованиях было установлено, что, применяя специально синтезированные вещества, содержащие дейтерий, можно получить однозначные выводы о механизме только в тех случаях, когда в ходе превращения не происходят процессы взаимного обмена атомов H и D в различных молекулах системы или когда процессы обмена протекают не со слишком большими скоростями.

Таким образом, для того чтобы иметь возможность использовать дейтерий при исследовании сложных химических превращений, необходимо обладать достаточно надежными сведениями о механизме изотопного обмена водорода. Эти данные могут позволить вводить в результаты опытов с дейтерием соответствующие поправки. Более того, в тех случаях, когда процессы обмена протекают значительно быстрее, чем основная реакция, возникает возможность использовать обмен как средство изучения ее.

Наиболее подробно явления обмена изучены в ионных реакциях (А. И. Бродский [1], А. И. Шатенштейн [2], Д. Н. Курсанов [3] и др.). Сколько-нибудь надежных представлений о механизме обмена в гетерогенных и радикальных реакциях нет. Поэтому вопрос об установлении механизма обмена изотопов водорода при радикальных реакциях в газовой фазе является актуальным.

В ряде работ было показано, что изотопный обмен водорода по связи C — H в газовой фазе без участия катализатора наблюдается только в тех случаях, когда образуются свободные радикалы. Почти все имеющиеся в литературе сведения об обмене углеводородных радикалов получены при изучении реакций различных веществ с атомами дейтерия [4—12]. В этих работах было установлено, что продукты реакции сильно обогащены дейтерием. Например, метан, который образуется при взаимодействии атомов дейтерия с этаном [4, 8], пропаном [4,9], бутаном [4], ацетоном [10], диметиловым эфиром [11] и другими веществами, содержит 65—99% D. Дейтеризация оставшихся исходных веществ составляла 2—10%. Сам метан практически не реагирует с атомами дейтерия вплоть до 300°.

Тэйлор, а затем Стиси и другие авторы считают, что обмен радикалов происходит с атомами дейтерия по одной из двух схем:

$$\dot{C}H_3 + \dot{D} \rightarrow CH_3D^* \rightarrow \dot{C}H_2D + \dot{H}, \qquad (1)$$

$$\dot{C}H_2D + \dot{D} \rightarrow CH_2D_2^* \rightarrow \dot{C}HD_2 + \dot{H}, \text{ и т. д.},$$

или

$$\dot{C}H_3 + \dot{D} \rightarrow \ddot{C}H_2 + HD,$$

$$\ddot{C}H_2 + \dot{D} \rightarrow \dot{C}H_2D, \qquad (2)$$

$$\dot{C}H_2D + \dot{D} \rightarrow \ddot{C}HD + HD,$$

$$\ddot{C}HD + \dot{D} \rightarrow \dot{C}HD_2 \text{ и т. д.}$$

При этом предпочтение отдается схеме (1).

Ввиду большой скорости обмена следует учитывать также обратные реакции дейтерированных радикалов с атомами водорода. По такому механизму глубокая дейтеризация радикалов могла бы наблюдаться только при условии большого избытка атомов дейтерия в системе.

Рассмотрение с количественной стороны работ Стиси [10, 14], Тэйлора [4] и других авторов привело нас к выводу, что обмен в радикалах в ряде случаев не может быть удовлетворительно объяснен взаимодействием их только с атомами дейтерия. Из этого следует, что в обменных реакциях должен участвовать молекулярный дейтерий. Предположение о цепной схеме обмена

$$\dot{R} + D_2 \rightarrow RD + \dot{D}$$

$$\dot{D} + RD \rightarrow HD + \dot{R}_D$$

недостаточно для объяснения большой скорости и большой глубины обмена, поскольку элементарные стадии, входящие в эту схему, протекают со слишком малыми скоростями при низких температурах, как это следует из данных прямых опытов [15]. Поэтому мы предположили, что обмен водорода в алкильных радикалах с большой скоростью может осуществляться по реакции с молекулярным дейтерием, протекающей в один акт, в результате которой изменяется только изотопный состав радикала и водорода [16]

$$R\dot{C}H_2 + D_2 \rightarrow R\dot{C}HD + HD. \qquad (3)$$

Такая реакция может проходить очень быстро даже при комнатной температуре, повидимому, потому, что при этом не требуется многократное насыщение валентности радикала. Такая гипотеза позволяет объяснить большую глубину обмена и различную степень дейтеризации продуктов реакции.

В настоящей работе была исследована способность изотопного обмена алкильных радикалов с D_2. Явление обмена было использовано для изучения свойств свободных радикалов; в частности, была открыта реакция внутримолекулярного перехода свободной валентности (изомеризация радикалов).

ОБМЕН РАДИКАЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ДЕЙТЕРИЕМ[1]

В качестве источника свободных радикалов была использована реакция атомов водорода с непредельными углеводородами. Первым актом такого взаимодействия является присоединение атома H по двойной связи

$$R_1 - CH = CH - R_2 + \dot{H} \rightarrow R_1 - CH_2 - \dot{C}H - R_2, \qquad (4)$$

где R_1 и R_2 могут быть атомами H или любыми углеводородными радикалами. Как известно из литературных данных [17, 18], реакции типа (4) протекают с большой скоростью даже при низких температурах.

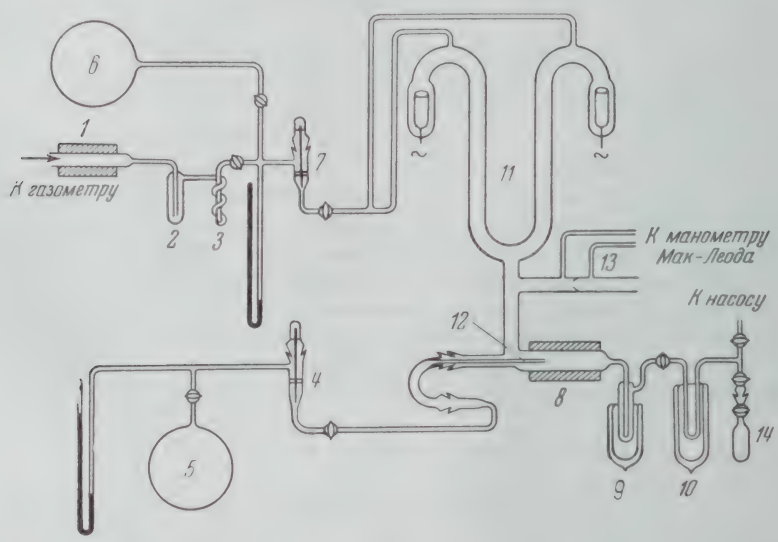


Рис. 1. Схема установки.

1, 2, 3 — система для напуска водорода в колбу *6*; *4, 7* — вентили для подачи газов; *5* — колба со смесью углеводорода и дейтерия; *8* — реакционный сосуд; *9, 10* — ловушки, охлаждаемые жидким азотом, для улавливания конденсируемых продуктов реакций; *11* — разрядная трубка; *12* — трубка для подачи смеси в зону реакции; *13* — щель Вредэ; *14* — сосуд для отбора проб на анализ.

При дальнейших реакциях этих первичных радикалов (в частности, и с атомом H) образуются другие радикалы и конечные продукты [15]. Если при этом в зоне реакции присутствует молекулярный дейтерий, то обмен радикалов может быть обнаружен по дейтеризации продуктов реакции.

Опыты проводились в струевой вакуумной установке, схема которой изображена на рис. 1. Атомы водорода генерировались в электроразряде (~ 1000 в, 20—200 ма). К струе, содержащей атомы H, на расстоянии 15 см от разряда прибавлялась смесь олефина и дейтерия. Конденсируемые продукты реакции вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Опыты проводились при общем давлении 0,2—0,4 мм рт. ст. и скоростях струи до 3 м/сек.

[1] Опыты по обмену с тетраметилэтиленом и изобутиленом проводились совместно с Т. К. Лавровской.

Специальными опытами было доказано, что проникновение углеводорода в зону разряда в этих условиях практически не имело места (концентрация углеводорода в разряде $\leqslant 0{,}25\%$).

Были исследованы реакции атомов H с этиленом, пропиленом, изобутиленом, тетраметилэтиленом[1] и циклогексеном в присутствии D_2. Продукты реакции разделялись методом низкотемпературного и глубоковакуумного испарения. Выделенные фракции углеводородов сжигались над CuO, и в воде, полученной после сожжения (0,5—2 мг), определялось содержание дейтерия по упругости пара анализируемой воды [19]. С каждым из веществ были проведены две серии опытов. В первой из них через разряд пропускали смесь водорода с аргоном и к струе, несущей атомы H, добавляли олефин и дейтерий. В этих условиях первичные радикалы образовывались по реакции (4) при практически полном отсутствии атомов дейтерия. Аргон добавлялся для уменьшения доли молекулярного водорода в системе, т. е. для увеличения величины $\beta = \frac{(D_2)}{(D_2) + (H_2)}$[2]. Во второй серии опытов для более эффективного увеличения отношения β через разряд пропускали дейтерий ($\beta \approx 1$); эти опыты позволили также выяснить роль атомов дейтерия в обмене. В этом случае радикалы генерировались по реакции

$$\dot{D} + R_1 - CH = CH - R_2 \rightarrow R_1 - CHD - \dot{C}H - R_2. \qquad (5)$$

Дейтеризация, вносимая захватом атомов дейтерия по реакции (5), учитывалась при анализе результатов опытов.

В табл. 1 приведены данные изотопного анализа отдельных фракций продуктов реакций и исходных «непревращенных» веществ. Каждая из этих фракций составляла от 0,5 до 10% (мол.) при общей глубине реакции от 2 до 20%.

Опыты проводились при комнатной температуре; исключение составляют опыты 7 (—80°), 12 и 13 (250°).

В столбце 3 приведены значения β; в опытах 1—13 точность определения величины β составляет 20%, в остальных опытах —5%.

Как видно из табл. 1, в опытах, проведенных в отсутствие атомов дейтерия, продукты реакции сильно дейтерированы. Содержание дейтерия в исходных, непрореагировавших веществах значительно меньше.

Приведенные данные показывают, что обмен радикалов с молекулярным дейтерием действительно происходит. Выше уже указывалось, что глубокую дейтеризацию конечных продуктов нельзя объяснить с помощью цепной схемы. С другой стороны, в условиях первой серии опытов (опыты 1—7) не могут образовываться сколько-нибудь значительные количества атомов дейтерия.

Реакция

$$\dot{H} + D_2 \rightarrow HD + \dot{D}, \qquad (6)$$

в результате которой могут появиться атомы $\dot{D}$, имеет энергию активации 6—7 ккал. Поскольку отношение констант скоростей реакций (4) и (6), согласно литературным данным, при комнатной температуре равно $k_4/k_6 \approx 10^3$, то атомы H в основном вступают в реакцию (4) [12, 13, 18]. К такому же заключению приводят результаты опытов

[1] Тетраметилэтилен был любезно предоставлен нам профессором Р. Я. Левиной.

[2] Как указывалось выше, ввиду большой скорости обменных реакций необходимо учитывать наряду с прямыми реакциями обмена с D_2 и обратные реакции с H_2. Поэтому максимальная глубина обмена определяется величиной β.

Результаты опытов по изучению обмена в си

№ опыта	Система	I, ма	$\beta = \frac{D_2}{H_2 + D_2}$
1	$[H + H_2 + Ar] + [C_2H_4 + D_2]$	80	$0,15 \pm 0,1$
2		80	$0,27 \pm 0,01$
3		80	0,50
4		80	0,64
5		80	0,60
6		80	0,47
7[1]		80	0,5
8	$[D + D_2] + [C_2H_4]$	80	0,64
9		200	0,84
10	$[H + H_2 + Ar] + [\text{изо-}C_4H_8 + D_2]$	20	0,5
11		20	0,5
12[2]		20	0,5
13[2]		20	0,4
14	$[D + D_2] + [\text{изо-}C_4H_8]$	30	0,9
15		90	0,9
16[3]	$[H + H_2 + Ar] + \left[(CH_3)_2C{-}C(CH_3)_2 + D_2 \right]$	75	0,92
17	$[D + D_2] + \left[(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 \right]$	100	0,96
18		200	0,96
19[3]	$[H + H_2 + Ar] + (\text{цикло-}C_6H_{10} + D_2)$	85	0,33
20[3]		75	0,47
21[3]		50	0,75
22	$[D + D_2] + (\text{цикло-}C_6H_{10})$	20	0,96
23		100	0,96
24	$[D + D_2] + (C_3H_6)$	200	0,96

[1] $T = -80°$.
[2] $T = 260°$.
[3] Раздельная подача олефина и D_2: олефин и дейтерий прибавлялись на расстояниях 13 и 18 см от разряда соответственно.

Таблица 1

стемах H + олефин + D_2 и D + D_2 + олефин

Содержание дейтерия во фракциях, %					
C_2	C_3	C_4	C_6	C_8	C_{12}
Исх. вещ.					
—	—	2,8	—	—	—
—	—	6,2±1	—	—	—
—	—	17±1	—	—	—
—	—	19±1	—	—	—
—	33±3	18±1	—	—	—
6	24±3	16±1	—	—	—
5	20±3	16±1	—	—	—
—	33±3	28±1	—	—	—
15	60±3	60±10	—	—	—
		Исх. вещ.			
56±1	—	—	—	(12,7)±1	—
59,2±1	38±1	11,4±0,5	—	(20,4—22)±1	—
69±1	60±1	15±0,5	—	(12,3—13,4)±1	—
59±1	50±1	5,2±0,5	—	(19—20,2)±1	—
		изо-C_4H_{10}	изо-C_4H_8		
88±0,5	59,8±0,5	22±0,5	6±0,1	40—50	—
91±0,5	70,5±0,5	20±0,5	9±0,1	52,3±0,5	—
			Исх. вещ.		
93±1	—	—	0,5±0,5	—	0,5±0,5
94,5±2	21,7±0,1	—	0,5±0,5	—	—
84,4±0,1	18,5±0,1	—	0,5±0,5	—	8±0,5
	7,6±0,1		0,5±0,1	—	—
	11,6±0,1		1,4±0,1	—	—
	22±0,5			—	11,4
	74,5±0,1		6±0,5	—	59±0,5
	77,6±0,5		15,2±0,1	—	61,6±0,5
38,8	$\left\{ \frac{C_3H_6 — 29,2}{C_3H_8 — 44,5} \right\}$	17,1	27,1	—	—

16, 19 и 21, в которых производилась раздельная подача олефина и дейтерия.

С другой стороны, результаты второй серии опытов (опыты 8—9, 14—15, 17—18) показывают непосредственно, что атомы D не влияют на обмен. Так, например, дейтеризация фракции C_2 (этан) в опыте 16 (тетраметилэтилен $+H+D_2$) и в опытах 17 и 18 ($C_6H_{12}+D+D_2$) при одинаковом β примерно одинакова. Более того, в опыте 24 с повышенной концентрацией атомов D (большая сила тока и обработка стенок подводящей трубки концентрированной азотной кислотой для уменьшения рекомбинации атомов) дейтеризация продуктов даже меньше, чем это соответствует величине β.

Рассмотренные факты подтверждают сделанный вывод о том, что дейтеризация конечных продуктов действительно обусловлена обменом радикалов с D_2.

ОБМЕН РАДИКАЛОВ С D_2 ПО МЕСТУ СВОБОДНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Рассмотрим вопрос о том, какие атомы водорода в свободных радикалах способны быстро обмениваться на дейтерий.

Различная дейтеризация продуктов реакции, образованных из различных радикалов, показывает, что не все атомы водорода обмениваются с одинаковой скоростью. Следовательно, обменоспособность атомов водорода в радикалах зависит от строения последних. В этом отношении наиболее существенной структурной характеристикой радикала является положение свободной валентности. Поскольку в метильном радикале все атомы водорода быстро обмениваются, как это следует из данных по глубокому обмену в CH_4 в различных случаях (см. выше), то очевидно, что этой способностью обладают атомы водорода, связанные с углеродом, несущим свободную валентность.

При взаимодействии атомов H с изобутиленом $(CH_3)_2C=CH_2$ и тетраметилэтиленом $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ наиболее вероятно, что этан образуется рекомбинацией метильных радикалов. Большая степень дейтеризации полученного таким образом этана (до 94%) свидетельствует о том, что в метильных радикалах водород полностью обменен на дейтерий.

Сопоставим теперь обмен во фракциях C_3 и C_4 в опытах с этиленом. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 (опыты 5—7), фракция C_3 обменена более глубоко, чем фракция C_4. Наиболее вероятно, что в этих опытах фракция C_3 образуется при участии радикалов $\dot{C}H_3$ ($\dot{C}H_3+\dot{C}_2H_5\rightarrow C_3H_8$; $\dot{C}H_3+C_2H_4\rightarrow \dot{C}_3H_7\rightarrow C_3H_6$ или C_3H_8), тогда как образование фракции C_4 происходит только при участии радикалов, содержащих группу $-\dot{C}H_2$ ($2\dot{C}_2H_5\rightarrow C_4H_{10}$; $\dot{C}_2H_5+C_2H_4\rightarrow \dot{C}_4H_9\rightarrow C_4H_8$ или C_4H_{10}). Отмеченные факты показывают, что в радикале $\dot{C}_2H_5$ не все атомы водорода могут быстро обмениваться.

На основании сказанного мы пришли к заключению, что в алкильных радикалах обмениваются только те атомы водорода, которые связаны с валентно ненасыщенным углеродным атомом. Исходя из этого положения, можно вычислить максимальную дейтеризацию конечных продуктов, образованных из различных радикалов. Так, в рассмотренном выше примере бутан может содержать до 40% D ($CH_3-CD_2-CD_2-CH_3$ или $CH_3-CD_2-CH_2-CD_2H$), а бутилен — 50% ($CH_3-CD_2-CH=CD_2$). Максимальная дейтеризация пропана будет составлять 62,5% ($CD_3-CD_2-CH_3$ или $CD_3-CH_2-CD_2H$), пропилена — 83,5% ($CD_3-CH=CD_2$). Отношение содержания дейтерия во фракции C_3 (пропане — пропилене)

к соответствующим величинам для фракции C_4 (бутан — бутилен) должно лежать в пределах от 1,25 $\left(\frac{\text{пропан}}{\text{бутилен}}\right)$ до 2,09 $\left(\frac{\text{пропилен}}{\text{бутан}}\right)$. В опытах 5—7 это отношение лежит в пределах 1,25—1,84.

На основании предложенного механизма обмена радикалов с D_2 нами был проведен расчет равновесного содержания дейтерия в радикалах в предположении, что устанавливается равновесие в системе

$$\text{радикал} + D_2 + H_2.$$

Константы равновесия соответствующих обменных реакций радикалов были приближенно вычислены по формулам статистической физики. На рис. 2 представлены вычисленные нами зависимости равновесного содержания дейтерия в бутане (кривая *1*) и бутилене (кривая *2*) от величины β. Найденные из опытов 1—7 значения β для фракции C_4, нанесенные на рис. 2, удовлетворительно согласуются с рассчитанными, что подтверждает правильность механизма обмена, положенного в основу расчета.

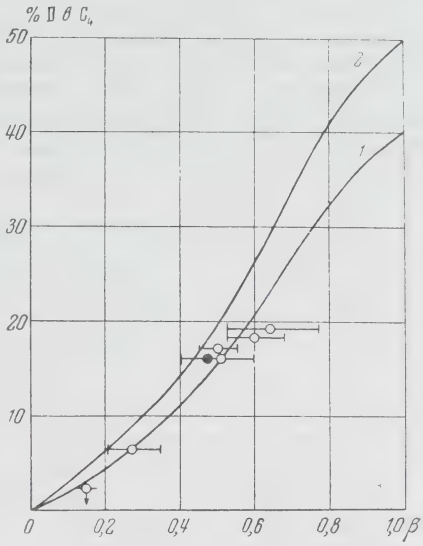


Рис. 2. Зависимость равновесного содержания дейтерия в бутане (кривая *1*) и бутилене (кривая *2*) от величины β.

Тот факт, что содержание дейтерия во фракции C_4 практически достигает равновесного значения, указывает на большую скорость реакции обмена уже при низких температурах (даже при —80°, опыт 7) и, следовательно, малую энергию активации. В опытах с этиленом исследовался обмен бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций в интервале температур от —80 до 400°. На рис. 3 и 4 представлены данные о дейтеризации фракций C_3 и C_4, полученных в опытах с этиленом при разных температурах. Прямые представляют рассчитанные при $\beta = 0{,}5$ равновесные значения дейтеризации фракций C_3 и C_4, содержа-

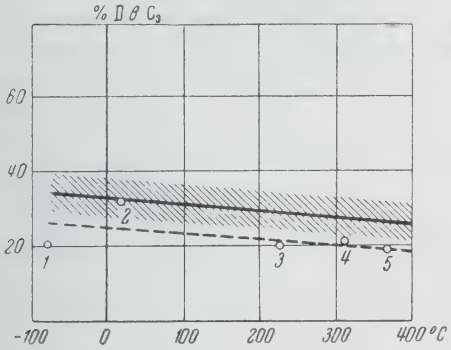


Рис. 3. Дейтеризация фракции C_3, полученной в опытах с этиленом, при разных температурах.

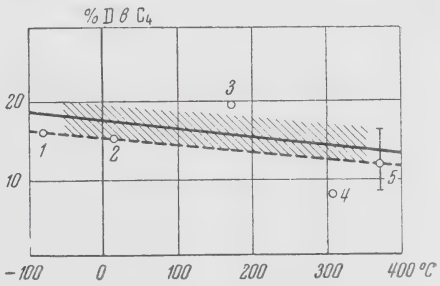


Рис. 4. Дейтеризация фракции C_4, полученной в опытах с этиленом, при разных температурах.

щих 50% непредельных, в соответствующем температурном интервале (ширина заштрихованной области определяет точность расчета).

Из приведенных данных следует, что степень дейтеризации фракций C_3 и C_4 практически не зависит от температуры в широком интервале температур (от —80 до 400°). Это еще раз подтверждает, что температурные коэффициенты обменных реакций радикалов с D_2 очень малы.

Остановимся подробнее на опытах, проведенных в присутствии атомов D. Выше уже было показано, что атомы дейтерия не оказывают влияния на обмен. Рассмотрим, каково может быть содержание дейтерия в продуктах реакции в опытах с атомами D. Из данных табл. 1 по опытам с этиленом видно, что в присутствии атомов D дейтеризация фракции C_4 увеличилась по сравнению с опытом при таком же β, но без атомов D, в то время как содержание дейтерия во фракции C_3 не изменилось.

В этом случае образующиеся радикалы C_2H_5 содержат атом D в метильной группе, что объясняется протеканием реакции

$$\dot{D} + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_2D - \dot{C}H_2.$$

Поэтому дейтеризация фракции C_4 в опытах второй серии должна увеличиться по сравнению с таковой в первой серии опытов.

Если принять, что атомы D не участвуют в самом процессе обмена, то дейтеризация фракции C_3 не должна измениться. Действительно, в метильном радикале, через посредство которого образуется фракция C_3, все атомы водорода могут обмениваться на дейтерий, независимо от того, из какого радикала ($CH_3\dot{C}D_2$ или $CH_2D\dot{C}D_2$) он образовался

$$CH_3 - \dot{C}D_2 + \dot{H} \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}D_2H \xrightarrow{D_2} 2\dot{C}D_3,$$

$$CH_2D - \dot{C}D_2 + \dot{H} \rightarrow \dot{C}H_2D + \dot{C}D_2H \xrightarrow{D_2} 2\dot{C}D_3.$$

В табл. 2 сопоставлены опытные данные и рассчитанные указанным выше способом значения дейтеризации фракций C_3 и C_4 в опытах 5, 8 и 9.

Таблица 2

Вычисленная и измеренная глубина дейтеризации фракций C_3 и C_4

№ опыта	β	I, ма	Содержание дейтерия, %			
			C_4		C_3	
			опыт	расчет	опыт	расчет
5	0,6 ±0,2	80	19	21—26	33	35—46
8	0,64±0,15	80	28	30—36	32	35—46
9	0,84	200	60±10	53	60	55—73

Приведенные данные показывают, что при наличии атомов D дейтеризация конечных продуктов изменяется лишь вследствие присоединения атомов D к молекулам олефина с образованием радикалов. В самом процессе обмена радикалов атомы D участия не принимают.

Доказательством этого положения является также опыт, проведенный с пропиленом при высоких концентрациях атомов D. В этом опыте (опыт 24) концентрация атомов дейтерия в струе, вытягиваемой из разряда, составляла 60%. Для этого внутренняя поверхность трубки, через которую вытягивались атомы D, была промыта азотной кислотой для уменьшения рекомбинации атомов на стенках. Тем не менее, несмотря на высокую концентрацию атомов D, продукты были обменены сравнительно мало. Низкая дейтеризация продуктов является результатом большой глубины превращения, вследствие чего дейтерий сильно разбавляется водородом, выделяющимся из радикалов при обмене.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ РАДИКАЛОВ

Обмен с D_2 атомов водорода, связанных с углеродным атомом, несущим свободную валентность, был использован для изучения возможности миграции свободной валентности в радикалах, т. е. изомеризации свободных радикалов. Представление об изомеризации свободных радикалов использовалось ранее некоторыми авторами для объяснения опытных данных по термическому распаду [20, 21], изомеризации [22] и окислению [23—25] органических соединений, а также другим процессам [26, 27], осуществляющимся при участии свободных радикалов.

Однако несмотря на то, что введение представления об изомерных превращениях радикалов имеет существенное значение для понимания многих химических процессов, доказательств реальности этого явления в настоящее время почти нет. Приводимые в литературе заключения о существовании изомеризации радикалов делаются на основании рассмотрения строения исходных и конечных соединений, без идентификации самих свободных радикалов.

Прямое доказательство существования в процессе химической реакции одного и того же радикала как в первоначальном, так и изомеризованном виде оказалось возможным благодаря их способности к обмену с молекулярным дейтерием по месту свободной валентности.

Если в зоне реакции образуется радикал, то в присутствии молекулярного дейтерия он прежде всего обменяет те атомы водорода, которые расположены у свободной валентности. Если такой радикал далее самопроизвольно изомеризуется в радикал с иным положением свободной валентности, то по месту последней должен произойти дальнейший обмен атомов водорода. В результате этого образуется радикал, более дейтерированный, чем неизомеризованный радикал. О содержании дейтерия в таком радикале можно судить по дейтеризации продуктов.

На основании анализа литературных данных по каталитической изомеризации непредельных углеводородов, сопровождаемой миграцией двойной связи, мы предположили, что в случае изомеризации радикалов свободная валентность может мигрировать к углеродному атому, расположенному в β-положении к валентно ненасыщенному атому углерода неизомеризованного радикала. Для проверки этого предположения был изучен обмен первичных и третичных изобутильных радикалов. В случае первичных изобутильных радикалов, образованных по реакции

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2+\dot{D}\rightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}D-\dot{C}H_2,$$

можно было ожидать, что в результате изомеризации и сопутствующего ей обмена с молекулярным дейтерием будут обмениваться атомы водорода не в одной, а во всех трех метильных группах.

Результаты опытов, приведенные в табл. 1 (опыты 10—13 и 14—15), подтверждают правильность сделанного предположения: продукты превращения первичного изобутильного радикала содержат дейтерия больше, чем можно было бы ожидать в случае обмена атомов водорода только в одной группе $-\dot{C}H_2$. Так, например, если фракция C_8 образуется за счет рекомбинации двух первичных обмененных, но не претерпевших изомеризации радикалов[1]

$$2\,CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CD}-\dot{C}\overset{\vee}{D}_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CD}-\dot{C}\overset{\vee}{D}_2-\dot{C}\overset{\vee}{D}_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CD}-CH_3,$$

то максимальное значение дейтеризации равно $\approx \frac{1+2\beta}{9}$. Например, в опыте 15 оно должно было быть равно $\approx 28{,}6\%$. Опытное значение дейтеризации, равное 52,3%, указывает, что и в метильных группах молекул фракции C_8 часть атомов водорода также обменена на дейтерий. Мы считаем, что объяснение этого следует искать в способности первичного изобутильного радикала изомеризоваться по уравнению

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CD}-\dot{C}H_2 \rightleftarrows CH_3-\overset{\overset{\dot{C}H_2}{|}}{CD}-CH_3 \rightleftarrows \dot{C}H_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CD}-CH_3.$$

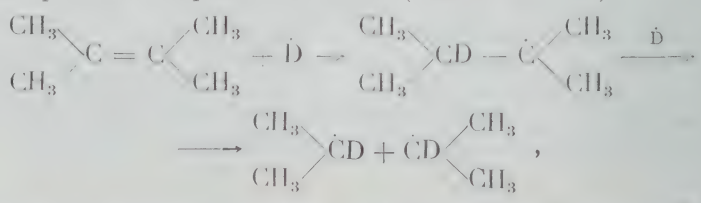
Реальность явления изомеризации свободных радикалов подтверждается также дейтеризацией фракции C_3 в опытах 11—15. Эта фракция получается из изопропильных радикалов, образованных в результате атомарного крекинга первичного изобутильного радикала по уравнению

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CD}-\dot{C}\overset{\vee}{D}_2+D\ (\text{или } \dot{H}) \rightarrow CH_3-\dot{C}D-CH_3+\dot{C}\overset{\vee}{D}_2D\ (\text{или } \dot{C}\overset{\vee}{D}_2H)$$

В случае отсутствия дейтерия в метильных группах, пропан и пропилен должны быть дейтерированы (например, в опыте 15) не более чем на 15,2÷23,4%.

Найденная на опыте глубина дейтеризации этой фракции (38—70%) указывает, что атомы водорода в метильных группах также обменены. Так как обмен радикалов с D_2 идет по месту свободной валентности, то отсюда следует, что в исходном радикале произошла миграция свободной валентности, т. е. его изомеризация.

Следует заметить, что наличие дейтерия в метильных группах фракции C_3 является результатом обмена с D_2 изобутильного, но не изопропильного радикала. Наоборот, изопропильные радикалы, полученные при атомарном крекинге тетраметилэтилена (опыты 18 и 17)



в аналогичных условиях приводят к образованию фракции C_3 с низким содержанием дейтерия (18,5—21,7%), поскольку в этом случае атомы водорода метильных групп не обменены.

[1] Символом $\overset{\vee}{D}$ мы обозначаем обмененный атом водорода.

Приведенные данные могут служить доказательством отсутствия миграции свободной валентности к соседнему углеродному атому. Другим подтверждением этого вывода является глубина дейтеризации изобутана в опытах 14 и 15. Дейтеризация этой фракции на 20—22% указывает на первоначальное образование третичного изобутильного радикала

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2 + \dot{D} \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\cdot}{C}}-CH_2D,$$

неспособного ни к изомеризации, ни к обмену и стабилизирующегося в бутан по реакции диспропорционирования с другими радикалами

$$\begin{array}{ccc} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\cdot}{C}}-CH_2D & & CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-CH_2D \\ + & \longrightarrow & \underset{\underset{\displaystyle D}{|}}{} \\ \overset{\overset{\displaystyle D}{|}}{CD_3-C}-\dot{C}D_2 & & CD_3-\underset{\underset{\displaystyle CD_3}{|}}{C}=CD_2 \\ \underset{\underset{\displaystyle CD_3}{|}}{} & & + \end{array}$$

Молекула полученного таким путем бутана должна содержать не более двух атомов дейтерия, что и подтверждается опытом.

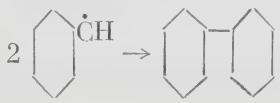
Заметим, что образование наряду с молекулами бутана глубоко обмененных молекул изобутилена, которые образовались из обмененных радикалов, определяет дейтеризацию непревращенной фракции основного углеводорода. На основании этого, используя данные по балансу продуктов реакции, можно оценить среднюю дейтеризацию основной фракции. Такой расчет показывает, что оставшийся изобутилен должен быть обменен на 7—8% (опыт 14) и 10—12% (опыт 15). Опыт дает значения $6 \pm 0{,}1$ и $(9 \pm 0{,}1)\%$, соответственно. Такое совпадение также подтверждает предположение об изомеризации первичного изобутильного радикала, так как в противном случае опытные значения должны были быть в 4 раза меньше расчетных.

Рассмотрим теперь с этой же точки зрения результаты опытов по изучению обмена с молекулярным дейтерием циклогексильных радикалов.

Дейтеризация как легких, так и тяжелых продуктов реакции атомов водорода с циклогексеном значительно больше, чем можно было бы ожидать на основании обмена лишь одного атома водорода в циклогексильном радикале.

Это расхождение вычисленного и найденных значений дейтеризации продуктов реакции особенно наглядно видно при рассмотрении результатов опытов, проведенных при больших значениях β (опыты 22, 23, $\beta = 0{,}96$).

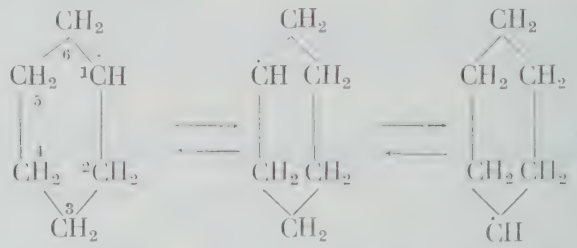
На основании простой схемы обмена следует, что максимальная дейтеризация тяжелой фракции, представляющей собой, повидимому, продукт рекомбинации циклогексильных радикалов



UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY

может достигать значения, равного $\frac{4}{22}$, или 18% (при $\beta = 1$). Эта величина значительно меньше экспериментально найденных значений 61,6 и 59% D.

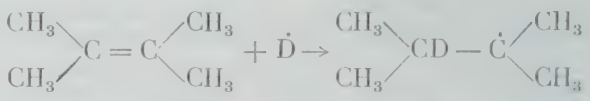
Глубокая дейтеризация продуктов и в этом случае может быть объяснена, если допустить возможность изомеризации циклогексильного радикала



Если учесть, что в таком изомеризованном радикале могут оказаться обмененными 5 атомов H при углеродных атомах 1, 3 и 5 и, кроме того, к одному углеродному атому присоединен атом дейтерия, то из этого следует, что $(\%D)_{макс}$ в димере ($C_{12}H_{22}$) может составлять $\frac{12}{22}$, или 54% D. Это значение гораздо ближе к опытным величинам 61,6 и 59% D, чем полученное выше расчетное значение 18% D.

Соответствующий расчет дейтеризации легких продуктов (C_2H_4,C_3H_6) приводит к величине дейтеризации, равной 71% D, что достаточно близко к найденным опытным значениям дейтеризации легких фракций продуктов реакции (74,5 и 77,6% D).

Мы уже отмечали низкое дейтеросодержание фракции C_3 в опытах 17 и 18 при реакции атомов D с тетраметилэтиленом. В тетраметилэтильном радикале, образующемся при этой реакции



имеются две метильные группы, к которым могла бы переместиться свободная валентность. Однако из данных наших опытов (низкий обмен фракции C_3, отсутствие обмена в основной и тяжелой фракциях [1]) следует, что изомеризация в этом случае не происходит. Полученный результат можно объяснить на основании термодинамических соображений: изомеризация третичного тетраметилэтильного радикала в первичный затруднена вследствие различия энергий первичной и третичной связей C—H примерно на 10 ккал/моль. Это означает, что при температурах наших опытов по изомеризации такой переход валентности будет происходить примерно в 10^4 раз медленнее, чем изомеризация в изобутильном или н. пропильном радикале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе экспериментально доказано существование нового класса радикальных реакций — обменных реакций радикалов с D_2, при которых не происходит изменения химического характера реагирующих

[1] Наличие 8% D во фракции C_{12} в опыте 18 связано с присоединением атома D к двойной связи, но не с обменом радикала $C_6H_{12}D$.

частиц и которые протекают с очень большими скоростями и очень малой энергией активации.

На основании этих результатов предложен новый метод идентификации строения радикалов, участвующих в механизме сложных превращений углеводородов. Применение этого метода не приводит к существенному нарушению протекания процесса. Таким образом, удалось экспериментально доказать существование реакций изомеризации (т. е. перехода свободной валентности) свободных радикалов, играющих весьма существенную роль в механизме ряда сложных превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1952.
2. А. И. Шатенштейн. Усп. химии, **21**, 914 (1952); Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес. ДАН СССР, **91**, 1125 (1953); Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Т. А. Смолина. Изв. АН СССР, ОХН, 512 (1952); А. Н. Несмеянов, Д. И. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес. Изв. АН СССР, ОХН, 592 (1949).
3. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов. ДАН СССР, **77**, 423 (1951); М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, М. Максимова, ДАН СССР, **85**, 1289 (1952).

За. Г. П. Миклухин. Усп. химии, **17**, 663 (1948); **18**, 237 (1949).

4. N. R. Trenner, R. Morikawa, H. S. Taylor. J. Chem. Phys., **5**, 203 (1937).
5. K. N. Geib, E. W. R. Steacie. Z. phys. Chem., **B 29**, 215 (1935).
6. E. W. R. Steacie. Canad. J. Res., **15**, B, 264 (1937).
7. E. W. R. Steacie, N. W. F. Phyllips. J. Chem. Phys., **4**, 461 (1936).
8. W. R. Trost, E. W. R. Steacie. J. Chem. Phys., **16**, 361 (1948).
9. E. W. R. Steacie, N. A. Parlee. Canad. J. Res., **17**, 371 (1939).
10. G. M. Harris, E. W. R. Steacie. J. Chem. Phys., **13**, 554 (1945).
11. W. H. Trost, B. de B. Darwent, E. W. R. Steacie. J. Chem. Phys., **16**, 353 (1948).
12. A. Farkas, L. Farkas. Proc. Roy. Soc., **A 152**, 124 (1935).
Л. Фаркас. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. М., ОНТИ, 1935.
13. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948.
14. E. W. R. Steacie, W. A. Alexander, N. W. F. Phyllips. Caw. J. Res., **16**, 314 (1938).
15. E. W. R. Steacie. Atomic and free radical reactions. N. Y., 1946.
16. В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили. ДАН СССР, **81**, 251 (1951).
17. K. N. Geib, P. Harteck. Ber., **66**, 1815 (1933)
18. H. W. Melville, J. C. Robb. Proc. Roy. Soc., **A 196**, 181 (1950).
19. Р. Е. Мардалейшвили, Г. К. Лавровская, В. В. Воеводский. Журн. физ. химии, **28**, 2195 (1954).
20. H. H. Glazebrook, T. G. Pearson. J. Chem. Soc., 1777 (1936).
21. R. Reed. J. Chem. Phys., **2**, 377 (1935).
22. Я. М. Слободин. Журн. общ. химии, **8**, 22 (1938).
23. Б. Я. Штерн, С. С. Поляк. ДАН СССР, **65**, 311 (1949).
24. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян. ДАН СССР, **89**, 125 (1953).
25. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951).
26. W. H. Urry, M. S. Kharash. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1438 (1944).
27. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин. ДАН СССР, **81**, 199 (1951).

Б. Я. ДАИН

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ

Изучение реакций свободных радикалов является, безусловно, одной из наиболее актуальных задач химической кинетики. В связи с этим приобретают особый интерес различные фотохимические способы генерации свободных радикалов в растворе.

Наиболее часто для получения свободных радикалов в растворе используется способность квантов света близкой ультрафиолетовой области вызывать процессы фотораспада органических соединений, при которых образуются углеводородные, а также более сложные органические радикалы. Этот метод наиболее пригоден при исследованиях органических реакций, идущих по радикальному или радикально-цепному механизму. Для различных других целей, в частности для инициирования ионных реакций, гораздо большее значение имеют заряженные радикалы или радикал-ионы типа SO_3^-, $C_2O_4^-$, O_2^-, SO_4^- и т. д., а также характерные для неорганических систем атомы и свободные радикалы типа HO_2, H, Cl, Br и т. д.

Для получения радикалов этого типа и, в особенности, радикал-ионов процессы фотораспада оказываются чаще всего непригодными. Настоящий доклад имеет целью привлечь внимание к другому способу получения свободных радикалов этого типа, приобретающему в настоящее время все большее значение. При этом методе используются фотореакции, в основе которых лежат особого типа элементарные процессы, характерные для конденсированных систем. Если в газе активация светом достигается в результате переходов электронов на более высокие энергетические уровни внутри данной атомной или молекулярной системы, то в конденсированных фазах возможны и другие способы фотохимической активации. Близкое соседство и связи частиц в твердом теле и в жидкости обеспечивают возможность прямого переноса электрона от одних частиц (молекул, ионов) к другим. Таким образом, первичное воздействие квантов света в этих случаях представляет собой фотоперенос электрона, при котором из двух частиц (молекул, ионов), участвующих в электронном обмене, одна окисляется, а другая восстанавливается. Такой элементарный акт неизбежно ведет к образованию лабильных продуктов с большим избытком энергии. Их дальнейший самопроизвольный распад неизбежно ведет к образованию свободных радикалов.

Фотохимические реакции, в основе которых лежит подобного типа фотоперенос электрона, изучались в течение ряда лет в отделе фотохимии Института физической химии АН УССР. Настоящее сообщение посвяще-

но лишь одному вопросу — возможности использования указанных реакций для генерации атомов и свободных радикалов в растворе.

Наиболее простой тип фотопереноса электронов наблюдается при действии ультрафиолетового света на водные растворы солей, содержащих анионы или катионы, легко подвергающиеся окислению. Сюда относятся ионы галогенов, SO_3^{2-} ионы, анионы ряда органических кислот и катионы типа Fe^{2+}, Cr^{2+}, Ti^{3+}, Mn^{2+} и т. д., обладающие недостроенной *d*-оболочкой. Действие квантов света, отвечающих ультрафиолетовым полосам поглощения этих ионов, вызывает перенос электронов от этих ионов на свободный уровень одной из молекул воды, окружающей ион гидратной оболочки. Соответствующие элементарные процессы могут быть выражены уравнениями:

$$\text{для анионов } An^{-n}, H_2O \overset{h\nu}{\rightleftarrows} An^{-(n-1)}, H_2O^{-}, \tag{1а}$$

$$\text{для катионов } K^{+n}, H_2O \overset{h\nu}{\rightleftarrows} K^{+(n+1)}, H_2O^{-}, \tag{1б}$$

где An и K обозначены соответственно анион и катион. Обратная стрелка указывает на возможность возврата электрона к начальному состоянию в темновых условиях.

Если по соседству с поглотившим свет ионом нет частиц, обладающих большим сродством к электрону (молекулы O_2, ионы H^+, катионы окисленного типа Fe^{3+}, Ce^{4+} и т. д.), то ближайшим результатом фотопереносов этого типа является образование атомов водорода. Дело в том, что ионы H_2O^- представляют собой лабильные образования, самопроизвольно распадающиеся по уравнению

$$H_2O^- \rightarrow H + OH^-.$$

В работах нашей лаборатории [1, 2] образование водорода было обнаружено при фотоокислении ионов Fe^{2+}, Cr^{2+}, $C_2O_4^{2-}$ квантами близкой ультрафиолетовой области. В настоящее время аналогичные процессы констатированы у ряда катионов Дэйнтоном и Джеймсом [3].

На основании полученных нами кинетических данных можно сделать практические выводы об оптимальных условиях образования атомарного водорода в растворе. Квантовые выходы образования водорода в этих реакциях во всех случаях невелики, что связано с обратимостью первичного акта (возврат электрона к начальному состоянию). Чем выше ионизационный потенциал иона, тем вероятнее возврат электрона к начальному состоянию и тем ниже квантовый выход. Так, по нашим данным, в растворах солей двувалентного железа, не содержащих добавок кислоты, соответствующая реакция идет с квантовым выходом 0,1, в то время как на ионах Cr^{2+} выход около 0,5.

Как правило, квантовый выход нарастает с повышением кислотности среды, повидимому, в результате вторичных процессов, при которых электрон от ионов H_2O^- переходит к ионам H^+

$$An^{-(n-1)}, H_2O^- + H^+ \rightarrow An^{-(n-1)}, H_2O + H; \tag{2а}$$

$$K^{+(n+1)}, H_2O^- + H^+ \rightarrow K^{+(n+1)}, H_2O + H. \tag{2б}$$

Этот эффект выражен сильнее у анионов, в ближайшем окружении которых вероятность присутствия ионов водорода больше, чем у катионов.

Образование водорода идет с бо́льшим выходом, если предварительно удалить из системы растворенный кислород, при наличии которого идут побочные процессы, снижающие выход водородных атомов.

Процессы рассматриваемого типа могут быть использованы также для получения отрицательно заряженных радикал-ионов. Последние получаются в результате первичного фотохимического акта отрыва одного электрона от дважды заряженного отрицательного иона. Образование радикалов такого типа было отмечено нами [2] еще в довоенные годы при исследовании фотохимических свойств щавелевокислых солей. Идущая при их облучении первичная реакция описывается уравнением

$$C_2O_4^{2-}, HOH \xrightarrow{h\nu} C_2O_4^{-} + H + OH^{-}. \qquad (3)$$

В присутствии кислорода идет цепная автоокислительная реакция, приводящая к образованию H_2O_2

$$C_2O_4^{2-} + O_2 + 2HOH \rightarrow 2CO_2 + 2OH^{-} + H_2O_2. \qquad (4)$$

О деталях механизма этой реакции могут быть высказаны разнообразные соображения, которые трудно экспериментально проверить. Однако спектральные и энергетические соображения говорят в пользу того, что в основе ее лежит элементарный акт, описываемый уравнением (3). Интересно, что реакция (4) может быть вызвана и без действия света ионами двувалентного железа или марганца. Образующиеся в результате окисления кислородом соответствующие окисленные катионы приводят к образованию радикал-ионов $C_2O_4^{-}$ за счет темнового переноса электрона

$$Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+} + C_2O_4^{-}. \qquad (5)$$

Как показали специальные опыты, различные, описанные в литературе реакции сопряженного окисления с участием щавелевокислых солей, могут быть инициированы действием света, приводящим к реакции (3). Особенности таких систем, часто приписывавшиеся наличию в растворе так называемой «активной щавелевой кислоты», объясняются образованием в ходе реакции радикал-ионов $C_2O_4^{-}$, обладающих как окислительными, так и восстановительными свойствами

$$C_2O_4^{-} - e \rightarrow 2CO_2,$$

$$C_2O_4^{-} + e \rightarrow C_2O_4^{2-}.$$

Весьма удобными для генерации свободных радикалов являются также фотореакции, при которых катионы окисленного ряда подвергаются восстановлению в отсутствие специальных добавок восстановителей. Роль восстановителей в этом случае играют молекулы воды растворителя. В основе этих реакций лежит элементарный акт фотопереноса, противоположный описанному выше. Молекула воды гидратной оболочки выступает в роли донора электрона, который переходит к катиону. Таким образом, элементарный фотоакт представляется уравнением

$$K^{+n}, H_2O \underset{\leftarrow}{\overset{h\nu}{\rightarrow}} K^{+(n-1)}, H_2O^{+}. \qquad (6)$$

[1] В иностранной литературе заслуга выяснения природы так называемой «активной щавелевой кислоты» приписывается Вейссу на основании его работы, опубликованной в 1947 г. [4]. Между тем экспериментальные данные, выяснившие природу этих активных состояний, были нами получены значительно раньше [2]. Тогда же были сделаны и общие, относящиеся к этому вопросу выводы.

Реакции этого типа могут быть использованы для генерации свободных гидроксилов, которые образуются в результате распада ионов

$$H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH. \qquad (7)$$

Конечным продуктом распада молекул воды при реакциях этого типа является кислород, образующийся в результате рекомбинации свободных гидроксилов

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O + O.$$

Практическое значение для получения свободных радикалов может иметь только одна из реакций этого типа — фотовосстановление ионов четырехвалентного церия, так как у других окисленных ионов (ионы Fe^{3+}, Cu^{2+}) соответствующие реакции идут с весьма малым квантовым выходом [5]. Фотовосстановление ионов Ce^{4+} идет в области ультрафиолетового их поглощения с квантовым выходом порядка 10^{-1}, заметно снижающимся при увеличении содержания свободной кислоты и с уменьшением концентрации ионов Ce^{4+}.

Особенно интересна возможность значительного повышения выхода кислорода в этой реакции в гетерогенных условиях [6]. Введение в реакционный сосуд осколков прозрачного кварцевого стекла увеличивает в несколько раз скорость фотохимической реакции. Особенно сильно сказывается влияние твердой поверхности при осуществлении реакции с разбавленными растворами перхлората церия. Это говорит о том, что элементарные процессы, ответственные за выход кислорода, реализуются легче на твердой поверхности. Действительно, при больших концентрациях бóльшая часть поступающих в реакционный сосуд фотонов поглощается ионами церия у самой стенки (коэффициенты погашения в максимуме ультрафиолетовой полосы поглощения ионов Ce^{4+} — порядка 10^4), которая и обеспечивает необходимый гетерогенный эффект. Поэтому дополнительное увеличение поверхности в этом случае сказывается в меньшей степени. При малых концентрациях соли церия фотоны поглощаются также ионами, находящимися сравнительно далеко у стенки. Однако необходимые условия для реализации фотохимического процесса создаются лишь при увеличении поверхности сосуда. Поэтому эффект влияния последней больше.

Анализ кинетических данных, полученных при исследовании реакции, приводит к выводу, что рекомбинация свободных гидроксилов осуществляется главным образом на стенках сосуда. С другой стороны, стенки сосуда обеспечивают условия, снижающие вероятность возврата электрона к начальному состоянию, — акта, сопутствующего первичному процессу [6][1].

Замена воды в качестве растворителя на спирт смещает спектральную область фотоокисления неорганических ионов в коротковолновую, а область их фотовосстановления — в длинноволновую сторону [8]. В последнем случае, наряду со свободными гидроксилами, должны образовываться и другие радикалы. Следует заметить, однако, что фотопереносы электронов в неводных растворителях изучены весьма незначительно. Между тем исследование соответствующих реакций должно выявить новые возможности получения свободных радикалов в растворах.

---

[1] Эванс и Юри [7] полагают, что перенос электрона при реакции фотовосстановления иона церия происходит не в аквокомплексе, а в ионной паре Ce^{4+}, OH^-. Это противоречит, однако, нашим данным, согласно которым реакция идет в присутствии значительного избытка кислоты ($HClO_4$, 6н), т. е. в условиях, когда наличие ионов Ce^{4+}, OH^- в растворе исключено.

Замена воды в окружении окисленного катиона различными анионами и образование при этом ионных пар (типа $Fe^{3+}X^-$, где X означает анион Cl^-, Br^-, OH^-, N_3^-, $C_2O_4^{2-}$ и т. д.) значительно облегчает электронный перенос квантами света. Спектральная область фотопереноса, осуществляющегося при этом внутри ионной пары, оказывается поэтому смещенной в длинноволновую сторону. Как показали Эванс и Юри [9], образующиеся при этом свободные радикалы могут быть с успехом использованы для полимеризации виниловых соединений и окисления других органических веществ.

Из приведенных в докладе данных следует, что фотохимические реакции, в которых кванты света осуществляют элементарный окислительно-восстановительный акт переноса электрона, являются своеобразными генераторами свободных радикалов. Последние неизбежно образуются при всяком таком акте, так как при этом всегда переносится только один электрон. Отсюда следует, что эти своеобразные реакции могут и должны быть шире использованы при исследованиях механизма и кинетики химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Даин, Б. Ф. Куцая, Э. А. Либерзон. Журн. физ. химии, **17**, 226 (1943); Б. Я. Даин, Э. А. Либерзон. ДАН СССР, **28**, 228 (1940); Acta Physicochim. URSS, **19**, 410 (1944).
2. Б. Я. Даин, А. М. Баштавенко, А. С. Шварц. Acta Physicochim. URSS, **9**, 649 (1938); Сб. «Новые идеи в катализе», М., Изд-во АН СССР, 1940.
3. F. S. Dainton, D. G. James. Symposium on the electron transfer reactions. J. Chem. Phys., **18**, 17 (1951).
4. J. Weiss. Disc. Far. Soc. The labile molecule, **2**, 188 (1947).
5. Б. Я. Даин, А. А. Качан. ДАН СССР, **61**, 471 (1948); Б. Я. Даин. Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 513 (1947).
6. Б. Я. Даин, А. А. Качан. ДАН СССР, **67**, 85 (1949).
7. M. G. Evans, N. Uri. Nature, **166**, 602 (1950).
8. Т. С. Гликман, Б. Я. Даин, Б. Ф. Куцая. Журн. физ. химии, **22**, 906 (1948); Т. С. Гликман, Б. Ф. Куцая. Укр. хим. журн., **15**, 221 (1949); М. С. Ашкинази, Е. П. Кострюкова. Журн. физ. химии, **28**, 1449 (1949).
9. M. G. Evans, N. Uri. Nature, **164**, 404 (1949); J. Soc. Dyers Colourists, **65**, 709 (1949).

Х. С. БАГДАСАРЬЯН

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Как известно, методы современной квантовой химии не позволяют теоретически вычислять абсолютные значения энергии активации химических реакций с точностью, которая была бы достаточна для решения вопросов кинетики и механизма химических реакций. Однако квантовая химия, используя идею о переходном состоянии реакции, позволяет теоретически обсудить вопрос о влиянии различных факторов на величину энергии активации в ряду однотипных реакций. До сих пор эта задача решалась при помощи графического метода Огга, Эванса и Поляни [1]. Несколько лет назад автором [2, 3] был предложен другой метод рассмотрения этого вопроса.

В переходном состоянии реагирующие атомы и молекулы связаны делокализованными электронами[1] или, иначе говоря, представляют, своего рода, «сопряженную» систему связей[2]. Так, например, при взаимодействии радикала $\dot{A}$ с валентнонасыщенной молекулой $B-C$ в переходном состоянии возникает сопряженная система связей

$$\dot{A}\ldots\dot{B}\ldots\dot{C}.$$

Если к радикалу $\dot{A}$ или молекуле $B-C$ присоединены какие-либо группы, способные вступать в сопряжение, то в переходном состоянии возникает сопряженная система связей, охватывающая всю реагирующую систему

$$R_1\ldots\dot{A}\ldots\dot{B}\ldots\dot{C}\ldots R_2.$$

Так как энергия активации представляет разность энергий переходного и начального состояний, то изменение энергии активации при введении групп R_1, R_2 должно зависеть от того, как эти группы влияют на энергию начального и переходного состояний, т. е. от их способности к «сопряжению».

В настоящей работе предлагается метод рассмотрения энергии активации радикальных реакций с указанной точки зрения. Заметим, что метод

---

[1] Делокализованными электронами будем называть электроны, орбиты которых охватывают больше двух ядер, в отличие от «электронных пар» (орбита электрона охватывает два ядра) и «локализованных» электронов (орбита электрона охватывает одно ядро).

[2] «Сопряженными» связями будем называть связи, образованные хотя бы частично делокализованными электронами, в отличие от «обычных» связей, которые можно с достаточной точностью рассматривать как двухэлектронные.

применим только к реакциям углеводородов и лишь в частных случаях может быть распространен на молекулы, содержащие гетероатомы.

В 1-м разделе рассмотрим некоторые общие свойства углеводородов с сопряженными связями и влияние различных групп на энергию этих молекул. Во 2-м разделе будет рассмотрен вопрос о влиянии различных заместителей (углеводородных групп) на энергии активации двух основных классов радикальных реакций: присоединение радикала к двойной связи и переход водорода от молекулы RH к радикалу.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Индексы связей

В молекулах с сопряженными связями все связи являются промежуточными между простыми и двойными. Было предложено много методов характеристики связей по «степени двоесвязанности». Ниже предлагается новый, простой метод характеристики связей [3].

Если между атомами 1 и 2 в молекуле с сопряженными связями образовать (мысленно) двухэлектронную π-связь, предоставив остальным электронам распределиться по остальной части молекулы в соответствии с условием минимума энергии, то энергия системы увеличится на некоторую величину $\Delta E'_{12}$. Очевидно, чем меньше $\Delta E'_{12}$, тем ближе связь к двойной. Аналогичным образом определяется величина ΔE_{12} — увеличение энергии системы при образовании между атомами 1 и 2 простой связи.

Назовем индексом связи 1—2 величину p_{12}

$$p_{12} = \frac{\Delta E_{12}}{\Delta E_{12} + \Delta E'_{12}}, \tag{1}$$

которая может изменяться от нуля при $\Delta E_{12} = 0$, что соответствует простой связи, до единицы при $\Delta E'_{12} = 0$, что соответствует двойной связи (двухэлектронная π-связь) между атомами. Величины ΔE_{12} и $\Delta E'_{12}$ легко вычислить методом молекулярных орбит. Так, например, для молекулы гексатриена

$$\underset{1}{CH_2} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{CH} - \underset{5}{CH} = \underset{6}{CH_2} \tag{I}$$

величина $\Delta E'_{12}$ равна разности энергии π-электронов этой молекулы (6,96 β) и «молекулы»

$$\underset{1}{CH} \cdots \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} \cdots \underset{4}{CH} \cdots \underset{5}{CH} \cdots \underset{6}{CH_2}, \tag{II}$$

в которой два π-электрона образуют двухэлектронную связь между атомами 1—2, а остальные четыре электрона делокализованы между атомами 3—4—5—6. Для вычисления энергии такой «молекулы» достаточно считать $\int \psi_2 H \psi_3 = 0$, т. е. считать, что облака π-электронов атомов 2 и 3 не перекрываются.

Тогда энергия π-электронов «молекулы» [II] окажется равной сумме энергий молекул этилена (2,00 β) и бутадиена (4,47 β). Следовательно

$$\Delta E'_{12} = 6{,}96 - (2{,}00 + 4{,}47) = 0{,}49\,\beta.$$

Величина ΔE_{12} представляет разность конфигураций энергии (I) и (III)

$$\dot{C}H_2 - CH \cdots CH \cdots CH \cdots CH \cdots \dot{C}H_2. \qquad (III)$$

В (III) один π-электрон локализован при атоме 1 и $\int \psi_1 H \psi_2 = 0$. Тогда

$$\Delta E_{12} = 6{,}96 - 5{,}54 = 1{,}42\,\beta,$$

где $5{,}54\,\beta$ — энергия π-электронов радикала пентадиенила. Аналогичным образом можно вычислить эти величины и для других связей. Таким образом, находим

$$p_{12} = 0{,}745;\ p_{23} = 0{,}486;\ p_{34} = 0{,}575.$$

Между индексом связи и длиной связи существует однозначное соответствие [3].

Коэффициенты сопряжения

Рассмотрим молекулы типа $R_1 - R_2$, где R_1 и R_2 — виниловые группы, ароматические кольца или какие-либо системы сопряженных связей. Например:

$$CH_2 = \underset{1}{CH} - \underset{2}{CH} = CH_2 \qquad \dot{C}H_2 - CH = \underset{1}{CH} - \underset{2}{\langle\bigcirc\rangle}$$

Индекс связи 1—2 зависит от групп, присоединенных к этой связи. При этом нами [3] установлена следующая закономерность. Для каждой

Таблица 1

Коэффициенты сопряжения молекулярных групп

Молекулярная группа	Коэффициент сопряжения	Молекулярная группа	Коэффициент сопряжения
$\dot{C}H_2-\overset{\vert}{C}=CH_2$	0,28	$CH_2=CH-\underset{\vert}{\dot{C}}-CH=CH_2$	0,53
$\langle\bigcirc\rangle-$	0,315	$\langle\bigcirc\rangle-\underset{\vert}{\dot{C}}-\langle\bigcirc\rangle$	0,59
$\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-$	0,345	$\langle\bigcirc\rangle-CH=CH-\dot{C}H-$	0,655
$\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-$	0,39	$CH_2=CH-\dot{C}H-$	0,74
$CH_2=CH-$	0,40	$\langle\bigcirc\rangle-\dot{C}H-$	0,80
$\langle\bigcirc\rangle-CH=CH-$	0,47	$CH_3-\underset{\vert}{\dot{C}}-CH_3$	0,95
$CH_2=CH-CH=CH-$	0,485	$CH_3-\dot{C}H-$	1,07
$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH-$	0,535	$\dot{C}H_2-$	1,23

молекулярной группы ($CH_2{=}CH{-}$, , $CH_2 = CH - CH = CH -$, $\dot{C}H_2 - CH = CH -$ и т. д.) можно найти такое число Q, чтобы

$$Q_1 \cdot Q_2 = p_{12}. \tag{2}$$

Эта зависимость выполняется с хорошей точностью. Величину Q_i будем называть коэффициентом сопряжения атома i в данной группе. В табл. 1 приведены коэффициенты сопряжения различных групп.

Коэффициенты сопряжения связаны также с величиной ΔE_{12}. Последняя величина, как это следует из ее определения, представляет энергию сопряжения групп, соединенных связью 1—2, т. е. дополнительную

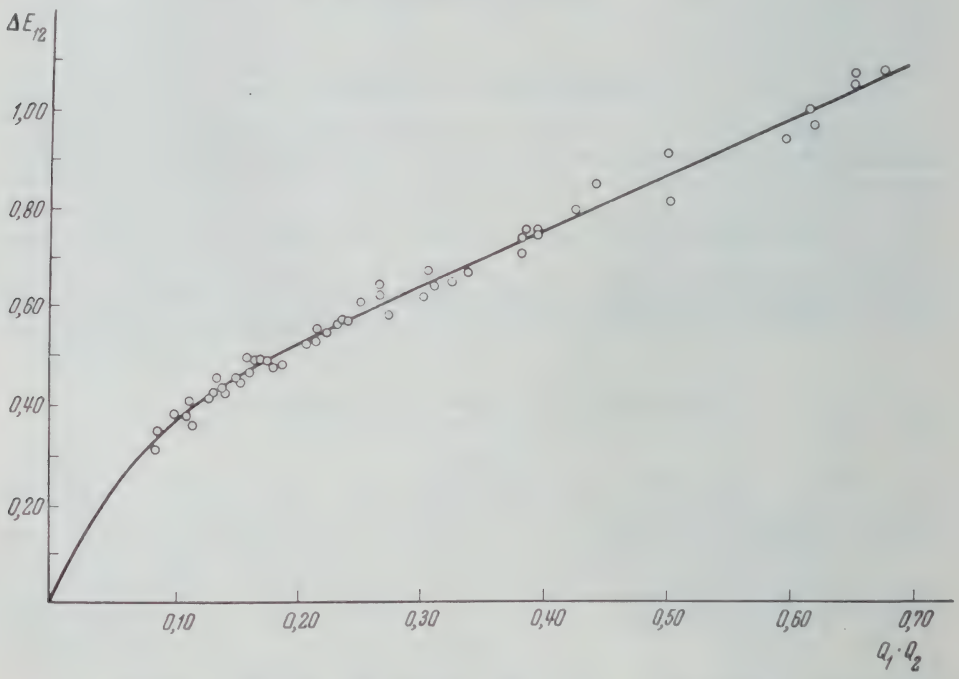


Рис. 1. Зависимость энергии сопряжения двух групп (в единицах β), соединенных «простой» связью, от произведения коэффициентов сопряжения этих групп

энергию π-электронов, появление которой связано с распространением облаков π-электронов на связь 1—2. Чем больше произведения $Q_1 \cdot Q_2$, тем больше ΔE_{12}. Например: для бутадиена $Q_1 \cdot Q_2 = 0{,}16$ и $\Delta E_{12} = 0{,}47\beta$; для фенилаллильного радикала $Q_1 \cdot Q_2 = 0{,}233$ и $\Delta E_{12} = 0{,}57\beta$.
В общем виде

$$\Delta E_{12} = f(Q_1 \cdot Q_2), \tag{3}$$

где вид функции f определяется графиком рис. 1. Кривая проведена через точки, для которых ΔE_{12} и $Q_1 \cdot Q_2$ вычислены, как это было показано на примере гексатриена. Кривая экстраполирована к началу координат, так как при $Q_1 \cdot Q_2 = 0$ и $\Delta E_{12} = 0$.

Наконец, следует указать, что коэффициент сопряжения Q_i определенным образом связан с величиной потери энергии ΔE_i π-электронов при локализации одного электрона на атоме i. Так, например, при локали-

зации одного электрона на крайнем атоме углерода молекулы бутадиена ΔE_i равна разности энергий π-электронов молекулы бутадиена и аллильного радикала, т. е. $\Delta E_i = 4{,}47 - 2{,}83 = 1{,}64\beta$. Хюккель [4] и Уэланд [5] предложили характеризовать радикальную реакционную способность атома i в молекуле величиной ΔE_i, получившей название «энергии локализации». Если вычислить ΔE_i для разных атомов в различных молекулах и сопоставить их с значением Q_i соответствующих молекулярных групп, то получается зависимость, изображенная на рис. 2. Этот график позволяет определить Q_i из ΔE_i в тех случаях, когда определение Q_i из равенства (1) встречает затруднения.

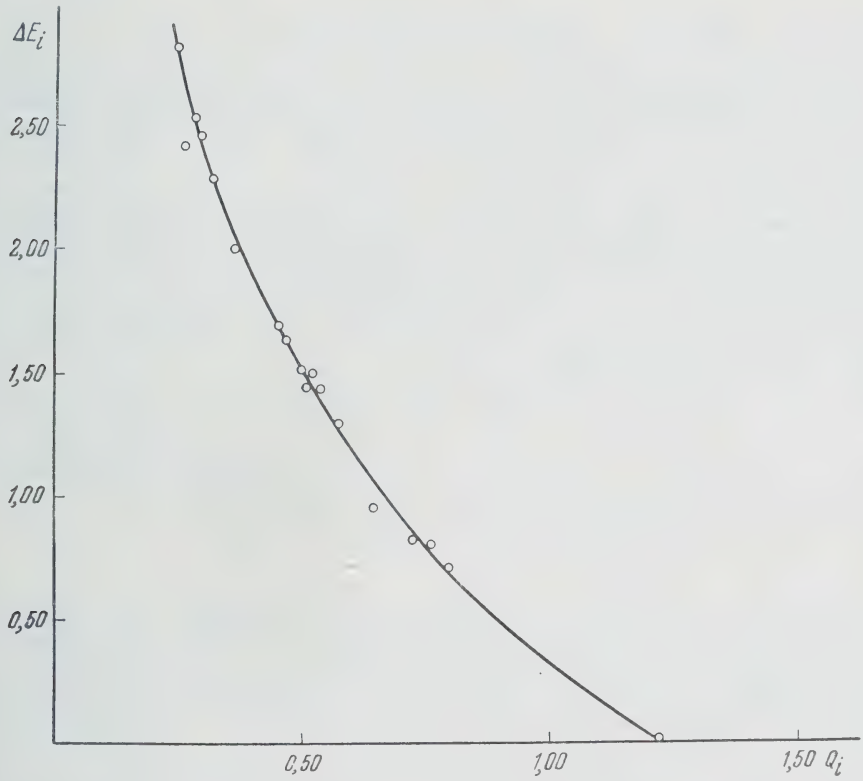


Рис. 2. Связь между энергией локализации (в единицах β) и коэффициентом сопряжения

Таким образом, коэффициенты сопряжения позволяют связать друг с другом три важные характеристики молекул с сопряженными связями: индекс «простой» связи p_{12}, энергию сопряжения через эту связь ΔE_{12} и энергии локализации ΔE_i электрона на различных атомах молекулы.

Указанные выше зависимости позволяют определить энергию π-электронов сложных молекул, если известны энергии их составных частей. Например, для энергии π-электронов фенилбутадиена ($E_{ФБ}$)

можно написать

$$E_{фб} = E_{бен} + E_{бут} + \Delta E_{12}, \qquad (4)$$

где $E_{бен}$ и $E_{бут}$ — энергии π-электронов бензольного кольца (8,00 β) и бутадиена (4,47 β); энергия сопряжения через связь 1—2 равна $f(Q_1 \cdot Q_2)$. Для величины $Q_1 \cdot Q_2$ находим $0{,}315 \cdot 0{,}49 = 0{,}155$. Из графика рис. 1 получаем $\Delta E_{12} = 0{,}46\,\beta$. Таким образом

$$E_{фб} = 8{,}00 + 4{,}47 + 0{,}46 = 12{,}93\,\beta.$$

Непосредственный расчет дает 12,90 β. Если коэффициенты сопряжения неизвестны, то их можно определить через величины ΔE_i по графику рис. 2.

Сопряжение 2-го рода

Этим термином обозначают сопряжение метильной группы с двойной связью или ароматическими кольцами («сверхсопряжение»). Сопряжение 2-го рода может быть рассмотрено изложенным выше методом, если установить коэффициент сопряжения для метильной группы. Для определения этой величины можно воспользоваться пропорциональностью теоретически вычисляемых энергий сопряжений и находимыми из опыта величинами термохимических отклонений от аддитивности. Для бутадиена и пропилена термохимические отклонения от аддитивности равны соответственно 5 и 1 ккал [6]. Так как энергия сопряжения бутадиена 0,47 β, то для пропилена можно принять величину 0,09 β. Эта величина представляет ΔE_{12} в молекуле пропилена

$$\underset{1}{CH_3} - \underset{2}{CH} = CH_2.$$

По графику рис. 2 находим $p_{12} = 0{,}015$. Отсюда Q_{CH_3} определяется из равенства $Q_{CH_3} \cdot Q_{CH_2=CH} = 0{,}015$. Так как $Q_{CH_2=CH} = 0{,}40$, то

$$Q_{CH_3} = 0{,}0375.$$

Теперь можно вычислить и коэффициенты сопряжения для различных других молекул, содержащих метильную группу. Например, индекс связи в этильном радикале равен $1{,}23 \cdot 0{,}0375 = 0{,}046$. Отсюда получаем $\Delta E_{12} = 0{,}23\,\beta$. Эта энергия теряется при локализации электрона. По графику рис. 3 находим, что Q для группы $CH_3 - \dot{C}H$ — равно 1,07. Аналогичным путем находим для группы $CH_3 - \dot{C} - CH_3$ $Q = 0{,}95$.

В дальнейшем будем принимать для коэффициентов сопряжения всех алкильных групп ту же величину, что и для метильной группы (0,0375).

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Присоединение радикала к двойной связи.

Рассмотрим простейшую реакцию этого типа — присоединение метильного радикала к этилену. В реакционном акте возникает группировка атомов типа аллильного радикала. Эту группировку

$$\underset{1}{H_3\dot{C}} \cdots \underset{2}{CH_2} \cdots \underset{3}{CH_3}$$

в дальнейшем будем называть «квазиаллильным» радикалом.

Энергия активации $E_{акт}$ равна разности энергий переходного $E_{пер}$ и начального $E_{нач}$ состояний

$$E_{акт} = E_{пер} - E_{нач} = A_{C=C} - A'_{CCC},$$

где $A_{C=C}$ — энергия двойной связи в этилене; A'_{CCC} — энергия квазиаллильного радикала в переходном состоянии.

Рассмотрим теперь аналогичную реакцию между более сложными молекулами, в которых какие-либо группы R_1 и R_2 находятся в сопряжении с непарным электроном и двойной связью

$$R_1 - \dot{C} + C = C - R_2 \rightarrow R_1 - C - C - \dot{C} - R_2.$$

В реакционном акте возникает «сопряженная» система связей

$$R_1 - \underset{1}{\dot{C}} \cdots \underset{2}{C} \cdots \underset{3}{C} - R_2,$$

которую можно рассматривать как квазиаллильный радикал, находящийся в сопряжении с группами R_1 и R_2. Основным для изложенного ниже метода рассмотрения влияния заместителей R_1 и R_2 на энергию активации является предположение, что энергию E системы для любой конфигурации ядер C_1, C_2, C_3 можно представить как сумму энергии квазиаллильного радикала (A_{CCC}) и энергий сопряжения групп R_1 и R_2 с квазиаллильным радикалом (ΔE_{R_1CCC} и ΔE_{R_2CCC}). Таким образом, для энергии системы в начальном $E_{нач}$, конечном $E_{кон}$ и промежуточном состояниях E можно написать

$$E_{нач} = -(A_{C=C} + \Delta E_{R_1\dot{C}} + \Delta E_{R_2C=C}); \quad (5)$$

$$E = -(A_{CCC} + \Delta E_{R_1CCC} + \Delta E_{R_2CCC}); \quad (6)$$

$$E_{кон} = -(2A_{C-C} + \Delta E_{R_1C} + \Delta E_{R_2\dot{C}}). \quad (7)$$

Здесь $\Delta E_{R_1\dot{C}}$ и $\Delta E_{R_2C=C}$ — энергии сопряжения в начальном состоянии групп R_1 и R_2 соответственно с непарным электроном и двойной связью; ΔE_{R_1C} и $\Delta E_{R_2\dot{C}}$ — энергии сопряжения в конечном состоянии тех же групп соответственно с алкильной группой («сверхсопряжения») и с непарным электроном; A_{C-C} — энергия простой связи C — C.

Таким образом, в уравнении (6) энергия квазиаллильного радикала не зависит от групп R_1 и R_2 и определяется только конфигурацией ядер C_1, C_2, C_3, тогда как энергии сопряжения ΔE_{R_1CCC} и ΔE_{R_2CCC} зависят от характера групп R_1 и R_2, а также от конфигурации ядер. Возможность представления энергии системы в виде двух частей, из которых одна не зависит от R_1 и R_2, а другая зависит от них, определяется тем, что энергия квазиаллильного радикала значительно больше энергий сопряжений групп R_1 и R_2. Это позволяет рассматривать влияние групп R_1 и R_2 как малое возмущение.

Чем ближе конфигурация ядер C_1, C_2, C_3 к начальной, тем ближе величины ΔE_{R_1CCC} и ΔE_{R_2CCC} соответственно к $\Delta E_{R_1\dot{C}}$ и $\Delta E_{R_2C=C}$. По мере приближения к конечному состоянию величины ΔE_{R_1CCC} и ΔE_{R_2CCC} стремятся к ΔE_{R_1C} и $\Delta E_{R_2\dot{C}}$. Такой характер изменения величин ΔE_{R_1CCC} и ΔE_{R_2CCC} в течение реакционного акта дает основание представить их в форме

$$\Delta E_{R_1CCC} = (1-\alpha)\,\Delta E_{R_1\dot{C}} + \alpha \Delta E_{R_1C}, \tag{8}$$

$$\Delta E_{R_2CCC} = \gamma \Delta E_{R_2C=C} + (1-\gamma)\,\Delta E_{R_2\dot{C}}, \tag{9}$$

где α и γ — параметры, определяемые конфигурацией ядер C_1, C_2, C_3. В начале реакционного акта $\alpha = 0$, $\gamma = 1$ и ΔE_{R_1CCC} переходит в $\Delta E_{R_1\dot{C}}$, а Δ_{R_2CCC} переходит в $\Delta E_{R_2C=C}$. В конечном состоянии $\alpha = 1$, $\gamma = 0$; в промежуточных состояниях α и γ заключены между 0 и 1.

Переменные α и γ связаны между собой функциональной зависимостью

$$F(\alpha, \gamma) = 0. \tag{10}$$

Взаимосвязанность переменных α и γ следует уже из антибатного изменения величин ΔE_{R_1CCC} и ΔE_{R_2CCC} в течение реакционного акта. Физически это следует из того, что электронные плотности на связях $R_1 - C_1$ и $R_2 - C_3$ непрерывно перераспределяются при изменении конфигурации ядер C_1, C_2, C_3. Вид функции (10) можно установить из условия, что энергия сопряжения групп R_1 и R_2 как функция α и γ в течение реакционного акта все время сохраняет наибольшее значение, совместимое с равенством (10). Воспользовавшись методом Лагранжа, получим

$$\frac{\partial \Delta E_R}{\partial \alpha} = -\Delta E_{R_1\dot{C}} + \Delta E_{R_1C} + \lambda \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0;$$

$$\frac{\partial \Delta E_R}{\partial \gamma} = \Delta E_{R_2C=C} - \Delta E_{R_2\dot{C}} + \lambda \frac{\partial F}{\partial \gamma} = 0,$$

где λ — множитель Лагранжа, а $\Delta E_R = \Delta E_{R_1CCC} + \Delta E_{R_2CCC}$. Из написанных равенств следует, что $\frac{\partial F}{\partial \alpha}$ и $\frac{\partial F}{\partial \gamma}$ являются постоянными при всех значениях α и γ и независимо от характера групп R_1 и R_2. Простейшая функция, удовлетворяющая этому условию, имеет следующий вид:

$$\alpha + a\gamma + b = 0. \tag{11}$$

Постоянные a и b определяются из начального и конечного условий для системы: $\alpha = 0$, $\gamma = 1$ и $\alpha = 1$, $\gamma = 0$. Отсюда следует, что $a = 1$, $b = -1$. Таким образом,

$$\alpha + \gamma = 1. \tag{12}$$

В переходном состоянии α и γ принимают вполне определенные значения α' и γ', которые, однако, удовлетворяют также равенству (12).

Из уравнений (5) и (6), принимая во внимание равенства (8) и (9) и выразив γ' через α' посредством (12), получим для энергии активации выражение (приняв знак плюс для энергии активации)

$$E_{\text{акт}} = A_{C=C} - A'_{CCC} + \\ + \alpha' [(\Delta E_{R_1\dot{C}} - \Delta E_{R_1C}) - (\Delta E_{R_2\dot{C}} - \Delta E_{R_2C=C})]. \tag{13}$$

Так как, согласно сделанному допущению, A_{CCC} и α не зависят от групп R_1 и R_2, и в переходном состоянии принимают определенные значения A'_{CCC} и α', то, следовательно, энергия активации для ряда однотипных реакций представляет линейную функцию от написанного в скобках выражения. Для теплового эффекта ΔU из равенств (5) и (7) следует

$$\Delta U = 2A_{C-C} - A_{C=C} - [(\Delta E_{R_1\dot{C}} - \Delta E_{R_1C}) - (\Delta E_{R_2\dot{C}} - \Delta E_{R_2C=C})] \tag{14}$$

(знак ΔU соответствует термохимическому обозначению для теплового эффекта).

Сравнив (13) и (14), мы сразу приходим к правилу Поляни, связывающему изменения энергии активации $\Delta E_{\text{акт}}$ с изменениями теплового эффекта $\Delta\Delta U$, в ряду однотипных реакций

$$\Delta E_{\text{акт}} = -\alpha'\Delta\Delta U. \tag{15}$$

Вытекающая из этого равенства связь между тепловым эффектом реакции и ее скоростью была установлена раньше на основании анализа опытных данных для рассматриваемого класса реакций [2].

Рассмотрим, как влияют группы R_1 и R_2 на величину $E_{\text{акт}}$ и ΔU. Написанные в скобках уравнения (13) члены можно выразить через коэффициенты сопряжения. Например:

$$\Delta E_{R_2\dot{C}} - \Delta E_{R_2C=C} = f(Q_{R_2}Q_{\dot{C}}) - f(Q_{R_2}Q_{C=C}), \tag{16}$$

где Q_{R_2}, $Q_{\dot{C}}$, $Q_{C=C}$ — коэффициенты сопряжения групп R_2, $\dot{C}H_2$ и $CH_2{=}CH{-}$, а f — функция, определенная графиком рис. 1. Очевидно, (16) положительная величина при любых R_2, так как $Q_{\dot{C}} > Q_{C=C}$. Кроме того, производная (16) по Q_{R_2} также всегда положительна, т. е.

$$Q_{\dot{C}}\left[\frac{\partial f(Q_{R_2}Q_{\dot{C}})}{\partial(Q_{R_2}Q_{\dot{C}})}\right]_{Q_{R_2}Q_{\dot{C}}} - Q_{C=C}\left[\frac{\partial f(Q_{R_2}Q_{C=C})}{\partial(Q_{R_2}Q_{C=C})}\right]_{Q_{R_2}Q_{C=C}} > 0. \tag{17}$$

Частные производные взяты в точках $Q_{R_2}Q_{\dot{C}}$ и $Q_{R_2}Q_{C=C}$. Справедливость написанного неравенства для случая, когда $Q_{R_2} > 0{,}3$, т. е. практически для всех молекулярных групп, кроме алкильной, следует из того, что для этих групп $f(Q_{R_2}\cdot Q_{\dot{C}})$ и $f(Q_{R_2}\cdot Q_{C=C})$ попадают на прямолинейный участок кривой (рис. 1), где производная почти постоянна, и, следовательно, неравенство (17) получается из $Q_{\dot{C}} > Q_{C=C}$. Если R_2 — алкильная группа ($Q = 0{,}0375$), то, оценив производные графически, можно убедиться, что неравенство (17) соблюдается и для этого случая.

Аналогичным путем можно показать, что и первая скобка в (14) всегда положительна и имеет положительную производную по Q_{R_1} для всех Q_{R_1}.

Таким образом, приходим к следующим выводам: чем больше коэффициент сопряжения Q_{R_1} (группы, присоединенной с $\dot{C}H_2$), тем больше $E_{\text{акт}}$ и тем меньше U; чем больше Q_{R_2} (группы, присоединенной к $-CH=CH_2$), тем меньше $E_{\text{акт}}$ и тем больше U.

Иными словами: чем больше «сопряжение связей» в радикале, тем ниже его радикальная «реакционная способность»; «сопряжение связей» в виниловом соединении, напротив, увеличивает его реакционную способность. Очевидно «сопряженность связей» следует характеризовать коэффициентами сопряжения Q_{R_1} и Q_{R_2}.

Заметим далее, что в рассматриваемой реакции виниловое соединение $CH_2=CH-$ переходит в радикал $\sim\dot{C}H-R_2$. Из сказанного выше следует, что чем больше Q_{R_2}, тем больше реакционная способность винилового соединения и тем меньше реакционная способность образующегося радикала.

Таким образом, все виниловые соединения можно расположить в ряд по возрастанию Q_{R_2}, причем в этом ряду возрастает реакционная способность виниловых соединений. Радикалы, образующиеся из соответствующих

виниловых соединений, образуют антибатный ряд. Этот ряд для реакционной способности в общем совпадает с рядом виниловых соединений, расположенных по величине термохимических отклонений от аддитивности, находимых из опытных данных [2,3]. Это объясняется тем, что отклонения от аддитивности в большинстве случаев изменяются симбатно с величинами $\Delta E_{R_2C=C}$ или $\Delta E_{R_1\dot{C}}$, а следовательно, и с Q_{R_2} или Q_{R_1}. Однако суммарная величина энергии сопряжения или термохимического отклонения от аддитивности не всегда симбатна с Q_{R_2} или Q_{R_1} (см. ниже).

Все указанные выше закономерности для чисто гомолитических реакций были сформулированы раньше [2,3].

Равенство (14) позволяет вычислить энергии активации, используя теоретически вычисленные значения энергий сопряжения различных групп. Для этого необходимо определить α' и $A_{C=C} - A'_{CCC}$ из опыта и установить множитель для перехода от единиц β к ккал.

Полуэмпирическое выражение для энергии активации можно получить и путем несколько иных рассуждений. Энергию переходного состояния можно представить в виде суммы трех членов

$$E_{\text{пер}} = -A_{C=C} + \Delta A_{\text{пер}} + \Delta A_{12}.$$

Второй член $\Delta A_{\text{пер}}$ в этом равенстве представляет увеличение энергии системы благодаря растяжению связи $C_2 = C_3$ и приближению к C_2 радикала, рассчитанное без учета делокализации электронов в переходном состоянии. Член ΔA_{12} представляет выигрыш энергии при учете делокализации электронов. Последнюю величину можно рассматривать как, своего рода, энергию сопряжения радикала с виниловой молекулой. Можно считать, что она пропорциональна ΔE_{12} — энергии сопряжения при соединении соответствующих молекулярных групп. Величину ΔE_{12}, как всегда, можно выразить в форме $f(Q_1Q_2)$. Таким образом, для $E_{\text{акт}}$ получаем простое выражение

$$E_{\text{акт}} = \Delta A_{\text{пер}} - kf(Q_1 Q_2), \tag{18}$$

где k — коэффициент пропорциональности; Q_1 и Q_2 — коэффициенты сопряжения молекулярных групп, соответствующих реагирующим радикалам и молекулам. Например, для реакции

$$\dot{C}H_3 + CH_2 = CH - \langle\bigcirc\rangle \rightarrow CH_3 - CH_2 - \dot{C}H - \langle\bigcirc\rangle$$

$Q_1 = 1{,}23$ (соответствующая группа $\dot{C}H_2-$) и $Q_2 = 0{,}47$ (соответствующая группа $\langle\bigcirc\rangle - CH_2 - CH -$). Следует обратить внимание на то, что фигурировавшие в предыдущих уравнениях коэффициенты сопряжения Q_{R_1} и Q_{R_2} относились к заместителям в метильном радикале и этилене, а не к самым реагирующим молекулам. Например, для написанной выше реакции $Q_{R_1} = 0$ и $Q_{R_2} = 0{,}315$ (молекулярная группа $\langle\bigcirc\rangle -$).

Уравнение (18) не противоречит (14). Увеличение Q_{R_1} уменьшает Q_1 и, следовательно, увеличивает $E_{\text{акт}}$ при расчете по обоим уравнениям. Увеличение Q_{R_2} увеличивает и Q_2, что приводит к уменьшению $E_{\text{акт}}$ как по (14), так и по (18). Целесообразно назвать величины Q_1 и Q_2 индексами реакционной способности (радикальной) атомов 1 и 2 в соответст-

вующих молекулах. Таким образом, величина 0,40 может рассматриваться как коэффициент сопряжения группы $CH_2 = CH$ — или как индекс реакционной способности атомов углерода в этилене.

Величины $A_{пер}$ и k можно оценить из опытных данных. Так, $E_{акт}$ реакции роста цепи при полимеризации винилацетата равна 4,0 ккал. Если считать, что реакция этильного радикала с этиленом имеет такую же энергию активации[1], и вычислить для этой реакции ΔE_{12} (0,80 β), то получим из (18) простую расчетную формулу

$$E_{акт} = 4{,}0 - 25\,(\Delta E_{12} - 0{,}80)\,\frac{ккал}{моль}\,. \qquad (19)$$

Коэффициент 25 выбран так, чтобы уравнение (19) приблизительно правильно передавало абсолютные значения энергий активации. Очевидно, порядок, в котором располагаются различные реакции рассматриваемого класса по величине энергии активации, определяется только величиной ΔE_{12} или $Q_1 \cdot Q_2$ и не зависит от величины k и $A_{пер}$.

В табл. 2 приведены вычисленные по уравнению (19) энергии активации некоторых реакций и индексы реакционной способности реагирующих молекул и радикалов.

Таблица 2

Вычисленные энергии активации (ккал/моль) реакций присоединения радикала к двойной связи

Виниловое соединение	Радикал			
	1,23 $\dot{C}H_3$	1,07 $CH_3-\dot{C}H_2$	0,73. $CH_3-\dot{C}H$	0,69 0,725 $CH_3-CH=CH-\dot{C}H_2$
0,40 $CH_2=CH_2$	2,0	(4,0)	8,0	8,1
0,47 0,328 $CH_2=CH-$	0	1,9	6,5	6,55
0,485 $CH_2=CH-CH=CH_2$	0	1,25	6,1	6,15

Заметим, что радикалы $CH_3 - \dot{C}H_2$, $CH_3 - \dot{C}H -$ и $CH_3 - CH = CH - \dot{C}H_2$ моделируют радикалы, образующиеся при полимеризации этилена (и, возможно, винилацетата), стирола и бутадиена, соответственно. В ряду этилен (винилацетат), стирол, бутадиен скорость полимеризации уменьшается, несмотря на повышение реакционной способности мономера. Это объясняется тем, что в этом же ряду резко снижается реакционная способность полимерных радикалов.

Совместная полимеризация стирола и бутадиена возможна, так как отдельные реакционные звенья этого цепного процесса имеют близкие

[1] Из термохимических данных следует, что двойная связь в винилацетате не находится в сопряжении с ацетатной группой [6].

энергии активации. Напротив, совместная полимеризация этилена или винилацетата с бутадиеном практически невозможна, так как образовавшийся на конце растущей цепи метилаллильный радикал гораздо охотнее реагирует с бутадиеном, чем с этиленом (винилацетатом), ввиду значительной разницы в энергиях активации этих реакций. Этими же рассуждениями легко показать, что добавки небольших количеств бутадиена к винилацетату должны оказывать ингибирующее действие на полимеризацию последнего. На этом же принципе основано и действие вообще всех ингибиторов [2].

Обобщая сделанные выводы, можно сказать, что необходимым условием протекания цепной реакции (с длинными цепями) является близость энергий активации (точнее говоря — констант скоростей) всех элементарных реакций, образующих цикл. Указанное условие необходимо, но недостаточно для протекания цепного процесса.

Уравнение (19) можно также применить при рассмотрении вопроса о порядке построения полимерной цепи при полимеризации как простых виниловых мономеров, так и диенов. В молекуле стирола α-атом обладает значительно меньшей реакционной способностью (см. табл. 2) и, как показывает расчет по (19), присоединение к нему полимерного радикала требует энергии активации на 3,0 ккал больше, чем присоединение к β-атому. Это различие обеспечивает регулярный характер построения полимерной цепи при полимеризации стирола и других простых виниловых соединений.

При полимеризации бутадиена возможно присоединение молекулы бутадиена к внутреннему атому метилаллильной группировки полимерного радикала, что приводит к образованию внешней двойной связи в полимере. Расчет показывает, что энергия активации этой реакции на $0{,}6 \pm 0{,}2$ ккал больше, чем при присоединении к крайнему атому. Экспериментальная величина $0{,}87 \pm 0{,}11$ ккал [7]. Различие в энергиях активации невелико, что объясняет наличие в полибутадиене около 20% внешних двойных связей.

При полимеризации замещенных бутадиена число возможных реакций значительно возрастает. У однозамещенных диенов крайние атомы неравноценны и, кроме того, возможно образование двух типов полимерных радикалов. Это приводит к восьми различным теоретическим возможным реакциям роста цепи. В табл. 3 приведены вычисленные по уравнению (19) энергии активации и другие характеристики реакций роста цепи при полимеризации 2-фенилбутадиена.

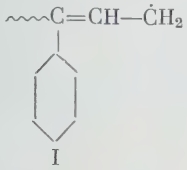
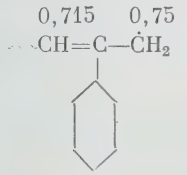
В последней графе таблицы приведены принятые обозначения для различных типов построения полимерной цепи.

Радикал I с наибольшей вероятностью присоединяется через атом 4 к атому 1, при этом сохраняется тот же тип радикала. С несколько меньшей вероятностью происходит присоединение через атом 4 к атому 4 мономера. При этом образуется радикал II. Для этого радикала наиболее вероятно присоединение 1 — 1 с образованием радикала I. Все эти реакции приводят к построению полимерной цепи типа 1 — 4; эта структура и должна доминировать в полимере. Однако радикал II обладает заметной вероятностью образовывать связь 1 — 3, что должно привести к появлению структурной единицы 3 — 4. Вероятность образования связей 1 — 2 и 2—4 очень мала. Этот теоретический анализ согласуется с опытными данными по составу поли-2-фенилбутадиена: 1—4 77%, 3—4 16,5% и 1—22,5% [8].

Следует заметить, что при рассмотрении полимеризации диенов в общем случае необходимо учитывать возможные стерические затруднения

Таблица 3

Реакции роста цепи при полимеризации 2-фенилбутадиена

Тип радикала	Тип присоединения к мономеру	$E_{акт}$, ккал/моль	Тип построения полимерной цепи
 I	1—4	5,9	1—4
	4—4	7,0	1—4
	1—2	8,4	1—2
	2—4	9,25	1—2
 II	1—1	4,6	1—4
	1—3	5,25	3—4
	1—4	6,0	1—4
	3—4	6,5	3—4

при данном типе соединения атомов, а также возможность образования цис- и транс-структур.

Любопытно, что введение в метилаллильный радикал фенильного кольца может или уменьшить реакционную способность радикала (радикал I поли-2-фенилбутадиена) или увеличить ее (радикал II поли-2-фенилбутадиена). Таким образом, суммарное увеличение энергии сопряжения не всегда связано с уменьшением реакционной способности радикала.

Реакция перехода атома водорода

Простейшей реакцией указанного типа является реакция между метильным радикалом и метаном

$$\dot{C}H_3 + HCH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3.$$

В переходном состоянии осуществляется сопряженная система связей

$$\dot{C}.....\dot{H}.....\dot{C}$$

с тремя делокализованными электронами.

Энергия, которую необходимо затратить для отрыва (удаления в бесконечность) переходящего атома водорода из системы, характеризует энергию системы. Таким образом, энергия начального переходного и конечного состояний запишется так:

$$E_{нач} = E_{кон} = -A_{CH},$$

$$E_{пер} = -A'_{CHC},$$

где A_{CH} — энергия связи C — H в метане; A'_{CHC} — энергия, необходимая для удаления атома водорода из написанного выше комплекса.

Если в метильный радикал и молекулу метана ввести какие-либо заместители R_1 и R_2, то для некоторого промежуточного состояния получим систему

$$R_1 - C_1 \ldots H \ldots C_2 - R_2.$$

Очевидно, в начальном и конечном состояниях энергия отрыва атома водорода уменьшается на величину энергии сопряжения непарного электрона с группами R_2 и R_1. В промежуточном состоянии прочность связи атомов C_1 и C_2 с атомом водорода снижается в присутствии заместителей за счет расплывания электронных облаков этих атомов на связи C_1R_1 и C_2R_2. Это облегчает отрыв атома водорода на величину, которую можно представить как сумму некоторых долей от $\Delta E'_{R_1C}$ и $\Delta E'_{R_2\dot{C}}$. Таким образом, для $E_{нач}$, E и $E_{кон}$ получим выражения

$$E_{нач} = -(A_{CH} - \Delta E_{R_2\dot{C}}); \tag{20}$$

$$E = -(A_{CHC} - \alpha\Delta E_{R_1\dot{C}} - \gamma\Delta E_{R_2\dot{C}}); \tag{21}$$

$$E_{кон} = -(A_{CH} - \Delta E_{R_1\dot{C}}). \tag{22}$$

В начальном состоянии $\alpha = 0$ и $\gamma = 1$; в конечном состоянии $\alpha = 1$ и $\gamma = 0$. В процессе реакционного акта α изменяется от 0 до 1 и γ изменяется от 1 до 0. Легко показать, что и в этом случае α и γ связаны уравнением (12).

Таким образом, для $E_{акт}$ и ΔU получаем выражения

$$E_{акт} = A_{CH} - A'_{CHC} + \alpha'(\Delta E_{R_1\dot{C}} - \Delta E_{R_2\dot{C}}), \tag{23}$$

$$\Delta U = -(\Delta E_{R_1\dot{C}} - \Delta E_{R_2\dot{C}}). \tag{24}$$

(принимая термохимическое обозначение для знака ΔU). Из уравнений (23) и (24) следует

$$\Delta E_{акт} = -\alpha'\Delta\Delta U.$$

Недавно В. В. Воеводский [9] показал, что рассматриваемые реакции подчиняются правилу Поляни.

Заметим, что чем больше коэффициент сопряжения группы R_1, тем больше $E_{акт}$ и меньше ΔU. Противоположное действие оказывает заместитель в валентнонасыщенной молекуле.

Диспропорционирование радикалов также можно рассматривать с этой точки зрения. В этом случае в (23) и (24) вместо $\Delta E_{R_1\dot{C}}$ и $\Delta E_{R_2\dot{C}}$ войдут разности энергий сопряжений групп R_1 и R_2 в начальном и конечном состояниях.

К этой же группе реакций следует отнести и реакцию перехода водорода от радикала к молекуле винилового соединения

$$\underset{R_1}{CH} = CH_2 + HCH_2 - \underset{R_2}{\dot{C}H} \rightarrow \underset{R_1}{\dot{C}H} - CH_3 + CH_2 = \underset{R_2}{CH}$$

Если R_1 и R_2 одинаковые группы, то тепловой эффект реакции равен нулю и $E_{акт} \approx 12$ ккал. Весьма возможно, что именно по этому механизму протекает реакция передачи цепи через мономер при полимеризации [10], если только особенности строения молекул мономера не делают более вероятным какой-либо другой механизм, как, например, при полимеризации винилацетата [11].

Влияние полярных групп

До сих пор мы рассматривали радикальные реакции между молекулами, в которых отсутствовали полярные группы. Такие реакции можно назвать строго гомолитическими. Если реагирующие молекулы содержат гетероатомы, то в данную выше трактовку радикальных реакций необходимо внести изменения. Энергия сопряжения в переходном состоянии существенно различна в зависимости от того, являются ли группы R_1 и R_2 обе электронодонорными или электроноакцепторными или одна электронодонорная, а другая электроноакцепторная. Это различие формально можно передать, если в выражения (6) и (21) ввести дополнительный член вида $\alpha\gamma g(R_1, R_2)$, где $g(R_1, R_2)$ — величина, зависящая от электронодонорных и электроноакцепторных свойств групп R_1 и R_2. Можно показать, что введение этого члена нарушает антибатность величин $\Delta E_{акт}$ и $\Delta\Delta U$ и делает невозможным составление универсальных рядов «реакционной способности» для радикальных реакций. Более подробное рассмотрение этого вопроса будет дано в другом месте.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод характеристики углеводородных молекул и радикалов с сопряженными связями. Каждая молекулярная группа характеризуется безразмерной величиной — коэффициентом сопряжения. Коэффициенты сопряжения связаны с индексом связи, через которую соединены молекулярные группы, с энергией сопряжения групп через эту связь и с энергией локализации электрона на данном атоме. Связь между указанными величинами дана в графической форме.

2. Реагирующая система рассматривается как квазимолекула с сопряженной системой связей. По аналогии с углеводородами с сопряженными связями энергия реагирующей системы может быть представлена как сумма энергии основного реакционного комплекса (квазиаллильный радикал, комплекс C... H... C), не зависящей от присоединенных групп R_1, R_2, и энергии сопряжения реакционного комплекса с группами R_1 и R_2. Высказано предположение, что для строго гомолитических реакций энергия сопряжения в ходе реакционного акта может быть представлена в виде линейной функции от переменных α и γ, зависящих от конфигурации ядер; энергии сопряжения групп R_1 и R_2 в начальном и конечном состояниях являются параметрами этой функции. Показано, что $\alpha + \gamma = 1$ в течение всего реакционного акта. В переходном состоянии α и γ принимают определенные значения, удовлетворяющие указанному соотношению, одинаковые для всего ряда однотипных реакций. Это приводит к правилу Поляни, к рядам реакционной способности для радикалов и валентно насыщенных молекул и к антибатности этих рядов. Положение молекул и радикалов в рядах реакционной способности определяется величиной коэффициентов сопряжения групп R_1 и R_2.

3. Предложена полуэмпирическая формула для вычисления при помощи коэффициентов сопряжения энергии активации реакции присоединения радикала к двойной связи.

4. Высказано предположение, что при наличии в реагирующих молекулах полярных групп энергия сопряжения групп R_1 и R_2 с основным реакционным комплексом не может быть представлена как линейная функция переменных α и γ. С этим связаны отклонения от закономерностей строго гомолитических реакций для молекул и радикалов, содержащих полярные группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Ogg, M. Polanyi. Trans. Far. Soc., **31**, 604 (1935); M. Evans, M. Polanyi. Там же, **34**, 11 (1938).
2. Х. С. Багдасарьян. Журн. физ. химии, **23**, 1375 (1949).
3. Х. С. Багдасарьян. Докторская диссертация. М., Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, 1950.
4. E. Hückel. Z. Elektrochem., **43**, 752, 827 (1937).
5. G. Wheland. J. Am. Chem. Soc., **64**, 900 (1942).
6. Х. С. Багдасарьян. Журн. физ. химии, **24**, 1326 (1950).
7. F. Condon. J. Polymer. Sci., **11**, 139 (1953).
8. P. Radzitzki, G. Smets. Bull. Soc. Chim. Belg., **62**, 320 (1953).
9. В. В. Воеводский, ДАН СССР, **79**, 993 (1951).
10. Х. С. Багдасарьян. Журн. физ. химии, **22**, 1181 (1948).
11. Х. С. Багдасарьян. Журн. физ. химии, **18**, 294 (1944).

В. А. ПАЛЬМ

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА[1]

В химической кинетике все большее распространение получают представления об активированном комплексе. Согласно этим представлениям, всякая химическая реакция, протекающая во времени, осуществляется через образование промежуточного метастабильного состояния (либо метастабильной частицы), которое и называется активированным комплексом (активированным состоянием). Исходя из представлений об активированном комплексе, была построена так называемая «теория абсолютных скоростей реакции», в которой нашли применение выводы и уравнения квантовой механики и статистической термодинамики. Теория абсолютных скоростей претендует на роль количественной теории скоростей химических реакций, в которой указан если не практически осуществимый, то принципиально возможный путь вычисления константы скорости на основе знания химического строения реагирующих веществ.

Теория абсолютных скоростей вошла почти во все новейшие учебники и монографии по химической кинетике, теоретической химии и статистической механики [1—6]. Она рассматривается как последнее слово химической кинетики, как большой шаг вперед в развитии учения о скоростях химической реакции.

Такая оценка значения теории абсолютных скоростей не лишена основания. Рассматриваемая теория является качественно новой ступенью развития учения о скоростях химических реакций. В ней нашли объяснение факты, которым противоречила теория столкновений.

С другой стороны, нестрогий характер вывода основного уравнения теории абсолютных скоростей и необоснованность некоторых принятых в этой теории постулатов являются причиной некоторой неуверенности при пользовании ею [7]. Это порождает попытки (правда, неудачные) при выводе выражения для константы скорости обходиться без некоторых из упомянутых постулатов [3].

Указанные обстоятельства заставляют нас подробнее рассмотреть проблему вывода выражения для константы скорости химической реакции, исходя из представлений об активированном комплексе, ибо эта задача не может считаться еще окончательно решенной[2].

---

[1] Автор был ознакомлен с рукописью «Приложения 1» в книге Н. Н. Семенова «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности». Содержание этого Приложения было им учтено при составлении настоящей статьи.

[2] Здесь будут приведены только конечные результаты исследования данной

ПРОТИВОРЕЧИВОСТЬ ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕОРИИ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ

Теория абсолютных скоростей исходит из того, что активированному комплексу приписываются все свойства обычных молекул за исключением того, что одно нормальное колебание в нем имеет мнимую частоту и заменено степенью свободы движения по пути реакции, что приводит к разложению активированного комплекса ([1], стр. 187).

Основным количественным соотношением теории абсолютных скоростей является уравнение для константы скорости

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{F_{\neq}}{F_1 F_2 \ldots}, \qquad (1)$$

где $F_{\neq}$ — сумма состояний активированного комплекса за исключением множителя для степени свободы движения комплекса по пути реакции; $F_1 F_2 \ldots$ — произведение сумм состояний исходных веществ; $\varkappa$ — так называемый трансмиссионный коэффициент.

Это уравнение выводится на основе следующих постулатов:

1. Активированному состоянию отвечает вершина энергетического барьера на пути реакции ([1], стр. 187, 188).

2. Концентрация активированных комплексов всегда является равновесной по отношению к исходным веществам. При этом степень свободы разложения активированного комплекса может быть отождествлена со степенью свободы одномерного поступательного движения по пути реакции на плоском участке вершины энергетического барьера ([1], стр. 187).

3. Все активированные комплексы, достигшие вершины энергетического барьера, движутся в положительном направлении, т. е. в сторону разложения в конечные продукты реакции ([1], стр. 187).

4. Скорости движения активированных комплексов по пути реакции на вершине энергетического барьера подчиняются закону распределения Максвелла ([1], стр. 188).

5. Не все активированные комплексы, достигшие вершины энергетического барьера, разлагаются в конечные продукты реакции, часть из них разлагается обратно в исходные вещества ([1], стр. 191).

В первую очередь бросается в глаза очевидная несовместимость постулатов 3 и 5. Однако в [1] это противоречие обходится, и создается видимость, что трансмиссионный коэффициент вводится как законный поправочный множитель в уравнение, полученное в предположении о том, что трансмиссионный коэффициент равен единице. На самом деле здесь имеет место использование при выводе одного и того же уравнения двух противоречащих друг другу предпосылок ([1], стр. 189, 191). Введение трансмиссионного коэффициента противоречит всему предшествующему ходу вывода основного уравнения теории абсолютных скоростей и должно быть признано незаконным.

Прежде чем доказать несостоятельность постулата 2, рассмотрим другой постулат, который используется в других источниках [3—6] вместо него и, как в этих источниках утверждается, приводит к тому же самому виду уравнения [1].

Считается, что достаточно лишь постулировать равновесное Максвелл Больцмановское распределение энергии между степенями свободы акти-

---

проблемы. Подробная аргументация по отдельным вопросам и выводы формул были сделаны автором в приложениях к этой статье, которые в сборнике не публикуются.

вированных комплексов. Исходя из этого, состояния активированных комплексов рассматриваются как находящиеся в статистическом равновесии с исходными веществами, что используется для вычисления концентрации активированных комплексов через суммы состояний. Однако это не так.

Если равновесное Максвелл-Больцмановское распределение и установилось, то это еще не означает, что достигнуто полное статистическое равновесие. Так, в любой реакции $A \rightleftarrows B$, протекающей с измеримой скоростью, имеет место равновесное Максвелл-Больцмановское распределение как для вещества A, так и для вещества B. Однако до достижения химического равновесия концентрации веществ A и B не связаны друг с другом соотношением статистического равновесия, ибо полное статистическое равновесие включает в себя и химическое. Следовательно, если предполагается, что концентрация активированных комплексов в схеме

$$A \rightleftarrows c_{\neq} \rightarrow B$$

дается выражением

$$[c_{\neq}] = \frac{F'_{\neq}}{F_A}[A], \tag{2}$$

где $F'_{\neq}$ — сумма состояний активированного комплекса; F_A — произведение сумм состояний исходных веществ, то тем самым предполагается, хотят этого или нет, что существует химическое равновесие между $c_{\neq}$ и A.

Лишь принимая схему

$$\begin{tikzcd} & c'_{\neq} \arrow[dr] & \\ A \arrow[ur] & & B \arrow[dl] \\ & c''_{\neq} \arrow[ul] & \end{tikzcd} \tag{3}$$

где $c'_{\neq}$ и $c''_{\neq}$ — не одни и те же частицы, можно согласиться, что концентрация $[c'_{\neq}]$ в ходе всей реакции является равновесной относительно вещества A, ибо здесь $[c'_{\neq}]$ зависит только от концентрации вещества A. Следовательно, если $[c'_{\neq}]$ вычислить из условий полного равновесия и затем «убрать» обратную реакцию, значение $[c'_{\neq}]$ от этого не меняется. Однако схема (3) основана на односторонних переходах, что противоречит принципу детального равновесия. Нет никакого основания предполагать, что этот принцип не применим ко всем химическим реакциям. Следовательно, схему (3) следует отбросить.

Однако, если через $c'_{\neq}$ и $c''_{\neq}$ обозначить статистически идентичные частицы, подчеркивая лишь то, что одна определенная часть из них образуется из исходных, а другая — из конечных веществ, то схема (3), конечно, имеет смысл.

Исходя из сказанного, мы ниже не будем делать различия между указанными двумя постулатами, которыми оправдывается применение соотношения (2) в целях вычисления концентрации активированных комплексов.

Постулат 2 может иметь физический смысл лишь в следующем случае. Если в схеме

$$A \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} c_{\neq} \xrightarrow{v_3} B \tag{4}$$

$v_1 \approx v_2$ и $v_3 \ll v_2$, то концентрация $[c_{\neq}]$ действительно с большой точ-

ностью равна равновесной относительно веществ А. Однако в этом случае постулаты 2 и 3 взаимно исключают друг друга, вследствие чего они не могут быть одновременно применимы при выводе уравнения для константы скорости. Кроме того, для «обратной» реакции в указанном случае концентрация активированных комплексов была бы далекой от равновесной.

Постулат 4 совместим с постулатом 3 только в том случае, если Максвелловское распределение относится лишь к «положительным» скоростям, а отрицательные скорости запрещены. Но тогда опять-таки получается противоречие с постулатом 5.

Итак, нетрудно убедиться, что приведенные выше постулаты не могут служить основой построения единой теории и вывода основного уравнения такой теории. Ясно также, что независимо от других постулатов предположение о равновесной концентрации активированных комплексов несостоятельно.

О ПРИРОДЕ АКТИВИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим теперь подробнее вопрос о природе активированного состояния. В теории абсолютных скоростей считается, что активированный комплекс определен на сравнительно плоской вершине энергетического барьера, причем ему отвечает отрезок пути реакции произвольной длины δ. Иногда даже говорят «для удобства рассуждений» ([1], стр. 127, 128, рис. 53) о потенциальном ящике произвольной длины δ.

Такая интерпретация активированного комплекса используется в целях вычисления его суммы состояний, точнее говоря, множителя, отвечающего сумме состояний степени свободы разложения активированного комплекса. Этот множитель $f_{\neq}$ получается равным

$$f_{\neq} = f_{\text{пост. (1)}} = \frac{(2\pi m^{*} kT)^{1/2}}{h}\,\delta,$$

где m^* — эффективная масса активированного комплекса.

Заметим, что в принципе возможны реакции обмена, в которых величины эффективной массы активированного комплекса будут различны в зависимости от направления разложения.

Однако если такие реакции реально и существуют, то они во всяком случае не составляют большинства, поэтому мы этот вопрос здесь подробнее обсуждать не будем.

Принципиально важно рассмотреть для начала такой частный случай, когда можно получить уравнение для константы скорости реакции, не прибегая при этом ни к постулатам теории абсолютных скоростей, ни вообще к каким-либо недоказуемым постулатам. Такой частный случай имеется — это реакции присоединения и обратные им реакции мономолекулярной термической диссоциации.

Рассмотрим реакцию, протекающую по схеме:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{AB}. \qquad (5)$$

Результатом «прямой» реакции является образование новой валентной химической связи, результатом «обратной» — разрыв последней.

Согласно общепринятым представлениям, в первый момент образования химической связи на ее долю приходится энергия колебания, достаточная для диссоциации, так что «прямая» реакция по схеме (5) может осуществляться лишь в случае отвода энергии. Обозначим молекулу АВ,

в которой на долю колебания вдоль реагирующей связи приходится энергия бо́льшая, чем это необходимо для диссоциации через AB*. Тогда схема (5) может быть переписана так:

$$A + B \rightleftarrows AB^* \rightleftarrows AB. \tag{6}$$

Конфигурация AB* может быть в данном случае названа активированным комплексом.

В случае полного статистического равновесия (достигнуто и химическое равновесие) AB* находится в равновесии как с веществами A и B, так и с конечным продуктом реакции AB. Как та, так и другая константы равновесия могут быть выражены через суммы состояний:

$$\frac{[AB]^*_{\text{равнов}}}{[A]_{\text{равнов}}[B]_{\text{равнов}}} = \frac{F_{AB^*}}{F_A F_B}; \quad \frac{[AB^*]_{\text{равнов}}}{[AB]_{\text{равнов}}} = \frac{F_{AB^*}}{F_{AB}}.$$

Константа равновесия для реакции в целом будет равна

$$\frac{[AB]_{\text{равнов}}}{[A]_{\text{равнов}}[B]_{\text{равнов}}} = \frac{F_{AB}}{F_A F_B}. \tag{7}$$

Переходим теперь к вычислению скорости «прямой» реакции по схеме (6). Используем для этого одно важное обстоятельство. При прохождении реакции по схеме

$$A + B \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} AB^* \xrightarrow{v_3} AB, \tag{8}$$

где учитываются лишь те активированные комплексы AB*, которые образовались из веществ A и B, устанавливается стационарное течение процесса, вследствие чего скорости v_1, v_2 и v_3 связаны соотношением

$$v_1 = v_2 + v_3. \tag{9}$$

Это может быть названо явлением «кинетического равновесия», ибо осуществление «кинетического равновесия» для реакций, энергия активации которых превышает некоторое минимальное значение (5—7 ккал·моль$^{-1}$), строго доказывается.

Можно показать, что средняя продолжительность жизни активированного состояния для прямой реакции τ_1 равна периоду колебания с повышенной энергией и соответствует τ:

$$\tau_1 = \tau = \frac{1 + \frac{2}{\pi}\arcsin\sqrt{\frac{U_0}{U_0 + kT}}}{2\nu}, \tag{10}$$

где U_0 — энергия активации диссоциации по связи, которая образуется в результате реакции; ν — основная частота колебаний по этой связи.

Трансмиссионный коэффициент для прямой реакции $\varkappa_1$ равен вероятности дезактивации молекулы AB* за промежуток времени τ.

Если принять в первом приближении, что аналогичные величины для обратной реакции имеют следующие значения:

$$\tau_2 = \tau_1 = \tau; \quad \varkappa_2 = 1 - \varkappa_1,$$

то получим для константы скорости «прямой» реакции выражение

$$k = \frac{\varkappa_1(1 - \varkappa_1)}{\tau}\frac{F_{AB^*}}{F_A F_B}. \tag{11}$$

Выделим из F_{AB^*} множитель $f_{\neq}$, отвечающий сумме состояний «сверхвозбужденной» колебательной степени свободы, которая возникла в ходе реакции, так что $F_{AB^*} = F_{\neq} \cdot f_{\neq}$. Можно показать, что значение $f_{\neq}$ равно:

$$f_{\neq} = \frac{1}{2}\frac{kT}{h\nu}\left[1 + \Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT}}\right] - \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{\sqrt{\frac{U_0}{kT}}} \Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT} - z^2}\right] e^{-z^2}\,dz\right], \qquad (12)$$

где

$$\Phi[\alpha] = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{\alpha} e^{-x^2}\,dx.$$

Учтем теперь, что средняя продолжительность жизни активированного комплекса τ_2 для обратной реакции может отличаться от τ_1, так что $\tau_2 = a\tau_1$, $\varkappa_2$ вследствие этого должно иметь значение, не равное $1 - \varkappa_1$. Тогда значение для константы скорости дается выражением

$$k = \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1 a + \varkappa_2}\frac{kT}{h}\,\frac{\left[1 + \Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT}}\right] - \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{\sqrt{\frac{U_0}{kT}}} \Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT} - z^2}\right] e^{-z^2}\,dz\right]}{1 + \frac{2}{\pi}\arcsin\sqrt{\frac{U_0}{U_0 + kT}}} \times$$

$$\times \frac{F_{\neq}}{F_A F_B} e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}}. \qquad (13)$$

Здесь множители, содержащие электронную и «нулевую» энергию, выделены из сумм состояний, вследствие чего появился множитель $e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}}$. ΔH_0 — тепловой эффект реакции при абсолютном нуле в ккал · моль$^{-1}$. Мы видим, что энергия активации в выражение (13) явно не входит. Однако температурная зависимость k определяется не величиной ΔH_0 (что противоречило бы основам химической кинетики), а произведением $f_{\neq} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}}$. Это произведение можно представить в виде

$$f_{\neq} \cdot e^{\frac{U_0}{RT}} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

где E_0 — энергия активации при абсолютном нуле. Можно показать, что произведение $f_{\neq} \cdot e^{\frac{U_0}{RT}}$ не слишком сильно зависит от температуры, так что в итоге температурная зависимость k определяется главным образом E_0.

Выражение для константы скорости «обратной» реакции мономолекулярной термической диссоциации можно получить делением (13) на константу равновесия, которая дается выражением (7). В этом случае температурная зависимость определяется целиком множителем $f_{\neq}$.

Выражение (13) отличается от основного уравнения теории абсолютных скоростей.

Исходя из сказанного, может быть предложено следующее определение активированного комплекса.

Активированные комплексы суть промежуточные метастабильные состояния при химических реакциях, в образовании которых участвуют те

молекулы или атомы, которые принимают участие в элементарном акте химической реакции. Активированные комплексы обладают всеми свойствами обычных молекул за исключением того, что в них на долю одной или нескольких нормальных валентных колебаний приходится энергия бóльшая, чем это необходимо для диссоциации комплекса вследствие данного колебания. Каждый активированный комплекс либо диссоциирует вследствие указанного нормального валентного колебания с повышенным запасом энергии, либо путем дезактивации превращается в обычную молекулу, которая состоит из тех и того же числа атомов, что и активированный комплекс.

В случае реакции присоединения и мономолекулярной термической диссоциации такое определение естественно вытекает из уже выработавшихся представлений об этих реакциях. При распространении же этого определения на реакции обмена приходится прибегнуть к выработанным в теории абсолютных скоростей понятиям.

РЕАКЦИЯ ОБМЕНА

Метод поверхностей потенциальной энергии химических реакций, выработанный в теории абсолютных скоростей, здесь обсуждаться не будет и принимается в основу последующих рассуждений. Мы считаем, что этот метод не содержит каких-либо принципиально неверных или противоречивых положений и является наиболее ценной частью упомянутой теории.

В случае реакции обмена в общем случае получается, что активированному состоянию отвечает некоторое энергетическое углубление, или потенциальная яма, на вершине энергетического барьера вдоль пути реакции. Примем в основу дальнейших рассуждений нижеследующий постулат: активированному комплексу отвечает отрезок пути реакции, находящийся внутри указанной потенциальной ямы, причем могут иметь место все значения импульсов от $-\infty$ до $+\infty$. Другими словами, возможны колебания с энергиями как превышающей, так и не превышающей значение потенциала на краях «ямы».

На рисунке 1 схематически изображен отрезок пути реакции, отвечающий состоянию активированного комплекса.

В целях облегчения расчетов рассмотрим лишь такой частный случай, когда $U_1 = U_2 = U_0$, а вероятность перехода в состояние с энергией колебания вдоль пути реакции, меньшей, чем U_0, равна нулю. Эти упрощения введены не из-за принципиальных математических затруднений на пути вывода в более общем случае, а лишь с целью избежать слишком громоздких построений, которые были бы здесь неуместны.

При выводе уравнения для константы скорости воспользуемся существованием кинетического равновесия. Трансмиссионные коэффициенты и средние продолжительности жизни активированных комплексов для прямой и обратной реакций даются выражениями

$$\varkappa_1 = \frac{1-\rho_f}{1-\rho_f\rho_i}; \quad \varkappa_2 = \frac{1-\rho_i}{1-\rho_i\rho_f};$$
$$\tau_1 = \frac{1+\rho_f}{1-\rho_f\rho_i}\cdot\tau_0; \; \tau_2 = \frac{1+\rho_i}{1-\rho_i\rho_f}\cdot\tau_0. \tag{1}$$

Через ρ_f обозначена вероятность того, что система, имеющая в активированном состоянии положительный импульс (двигающаяся в сторону

конечного состояния), изменит знак своего импульса на обратный, оставаясь при этом в активированном состоянии; ρ_i — аналогичная величина для обратного направления движения; τ_0 — средний отрезок времени, требуемый для прохождения через активированное состояние при условии, что импульс вдоль пути реакции ни разу не изменяет при этом свой знак.

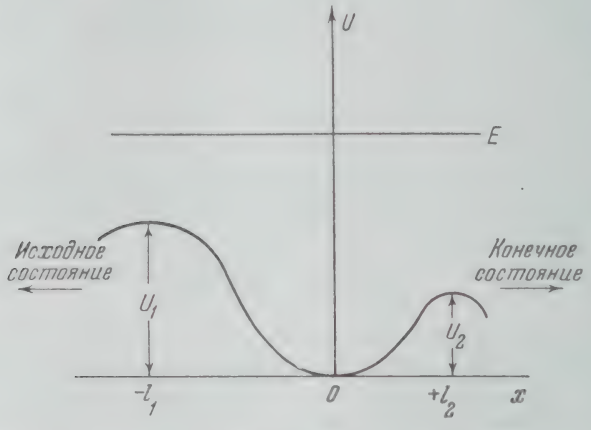


Рис. 1. Схема отрезка пути реакции, отвечающего состоянию активированного комплекса

x — координаты реакции; U_1 и U_2 — значения потенциальной энергии на краях «ямы»; E — энергия рассматриваемой степени свободы

Поскольку в общем случае $\varkappa_1 \neq \varkappa_2$ и $\tau_1 \neq \tau_2$, то константа скорости реакции имеет вид

$$k = \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1 \tau_2 + \varkappa_2 \tau_1} \cdot \frac{F'_{\neq}}{F_1 F_2 \ldots}. \tag{2}$$

Статистическая сумма $F'_{\neq}$ для активированного комплекса может быть представлена в виде $F_{\neq} f'_{\neq}$, где $f'_{\neq}$ — статистическая сумма для степени свободы движения по пути реакции.

Подставляя в (1) значения $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, τ_1, τ_2, τ_0 и $f'_{\neq}$, после проведения всех сокращений получим

$$k = \frac{1}{2} \frac{(1-\rho_f)(1-\rho_i)}{1-\rho_f \rho_i} \frac{kT}{h} \times$$

$$\times \frac{\left[\Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT}}\right] - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{\sqrt{\frac{U_0}{kT}}} \Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT} - z^2}\right] e^{-z^2} dz\right]}{\frac{1}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{U_0}{U_0 + kT}}} \frac{F_{\neq}}{F_1 F_2 \ldots} \tag{3}$$

Можно показать, что $\lim\limits_{U_0 \to 0} \frac{f'_{\neq}}{\tau_0} = \frac{kT}{h}$.

Следовательно, при отсутствии потенциальной ямы на вершине энергетического барьера реакции выражение (3) упростится

$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{(1-\rho_i)(1-\rho_f)}{1-\rho_i \rho_f} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\neq}}{F_1 F_2 \ldots}. \tag{4}$$

Множитель $\frac{(1-\rho_i)(1-\rho_f)}{1-\rho_i\rho_f}$ совпадает с величиной, которая в теории абсолютных скоростей выдается за трансмиссионный коэффициент, хотя, исходя из определения последнего, принятого в самой теории абсолютных скоростей, это не так.

Учитывая это обстоятельство, нужно отметить, что значение константы скорости, данное выражением (4), отличается от принятого в теории абсолютных скоростей на множитель $\frac{1}{2}$. Выражение (4) может быть выведено также, пользуясь принятой в теории абсолютных скоростей интерпретацией степени свободы движения активированного комплекса по пути реакции, если взять за основу существование кинетического равновесия.

Выражение (3) — более общее, чем (4). В нем учтено замедляющее влияние потенциальной ямы на вершине энергетического барьера. Это влияние становится все более заметным при увеличении глубины потенциальной ямы.

Если $\rho_f = \rho_i = 0$, получим

$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{\xi kT}{h} \cdot \frac{F_{\neq}}{F_1 F_2 \cdots}. \tag{5}$$

О РАВНОВЕСНОМ МАКСВЕЛЛ-БОЛЬЦМАНОВСКОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ В АКТИВИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Равновесное Максвелл-Больцмановское распределение для активированных комплексов имеет место во время всего хода реакции, если $\varkappa_1 = \varkappa_2 = \frac{1}{2}$ и $\tau_1 = \tau_2$.

Если положим, что $\rho_i = \rho_f = \rho$, получим

$$\varkappa_1 = \varkappa_2 = \frac{1-\rho}{1-\rho^2}; \qquad \tau_1 = \tau_2 = \frac{1+\rho}{1-\rho^2}\tau_0.$$

Отметим, что

$$\lim_{\rho \to 1} \frac{1-\rho}{1-\rho^2} = \frac{1}{2}; \quad \lim_{\rho \to 1} \frac{1+\rho}{1-\rho^2} = \infty$$

Следовательно, условием равновесного Максвелл-Больцмановского распределения является равенство единице обеих вероятностей отражения: $\rho_f = \rho_i = 1$.

Легко видеть, что если ρ стремится к единице, то скорость реакции при этом бесконечно убывает. Следовательно, точное Максвелл-Больцмановское распределение является в обсуждаемом случае принципиально невозможным. Приближенное равновесное распределение связано с большим замедлением скорости реакции.

Из сказанного можно сделать вывод, что в общем случае равновесное Максвелл-Больцмановское распределение для активированных комплексов в ходе реакции не выполняется даже приближенно.

ВЫВОДЫ

В теории абсолютных скоростей реакции при выводе выражения для константы скорости реакции допущены некоторые неточности, главной из которых является постулат о равновесной концентрации активированных комплексов.

Как было показано выше, эти неточности сравнительно легко устранимы. Основы теории при этом не затрагиваются и даже вид основного уравнения теории абсолютных скоростей претерпевает не слишком большие изменения.

В случае реакции присоединения понятие об «активированном состоянии» не нуждается в особом постулировании и вытекает из элементарных представлений об этих реакциях. Сказанное относится также к реакциям мономолекулярной термической диссоциации.

В случае реакций обмена существование потенциальной ямы на вершине энергетического барьера на пути реакции может оказать существенное влияние на скорость реакции по сравнению со значением, которое дается в существующей теории. Кроме того, вводится коэффициент $\frac{1}{2}$, отсутствующий в теории абсолютных скоростей.

Нужно заключить, что некоторые недочеты и неточности, допущенные в теории абсолютных скоростей, ни в коей мере не умаляют принципиального значения этой теории. Вскрытие и исправление этих недочетов и неточностей поэтому не только не расшатывает основы теории абсолютных скоростей, а, наоборот, укрепляет их.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глесстон, К Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948.
2. С. Глесстон. Теоретическая химия. ИЛ, 1950.
3. Г. Эйринг. Квантовая химия. ИЛ, 1948.
4. Г. Гельман. Квантовая химия. М.—Л., ГОНТИ, Гл. ред. технико-теорет. лит-ры, 1937.
5. Р. Фаулер, Э. Гугенгейм. Статистическая термодинамика. ИЛ, 1949.
6. Я. И. Френкель. Статистическая физика. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
7. М. Г. Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.

А. Н. ТЕРЕНИН

О ПРИРОДЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО АКТА ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ И РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

При рассмотрении механизма реакций органических соединений с кислородом, идущих при обычной температуре,— реакций самоокисления, как темновых, так и световых, наибольший интерес представляет не столько описание их кинетики с помощью стандартной схемы цепной реакции образующихся радикалов, сколько начальный этап. Последнему вопросу мы посвятили несколько работ, имевших своей задачей спектральное обнаружение первичного продукта реакции кислорода с органическими молекулами определенного строения, причем инициирование присоединения кислорода производилось действием света либо непосредственно на подлежащую окислению молекулу, либо на сенсибилизатор, поглощающий кванты видимого света. Наибольший интерес представлял именно последний — сенсибилизированный — способ развязывания цепной реакции окисления. Преимущество фотоактивации над термическим подведением энергии заключается, как известно, в том, что поглощение кванта света создает спектроскопически более определенное состояние активации молекулы.

Теоретические основы прямых и сенсибилизированных фотореакций кислорода с органическими молекулами — реакций фотооксидирования — были подробно изложены в моей книге «Фотохимия красителей» (1947), а также в докладах и статьях, начиная с 1943 г., где критически рассмотрены различные варианты объяснения опытных фактов [1]. Существенно новым было выдвинутое представление о том, что при фотоактивации органических молекул кислород реагирует не с возбужденной молекулой A^*, создаваемой непосредственно поглощением кванта света, а с молекулой, претерпевшей после акта поглощения внутреннее электронное преобразование в двувалентный радикал, или бирадикал $\cdot A \cdot$, к которому и присоединяется молекула O_2

$$A \xrightarrow{+h\nu} A^* \rightarrow \underset{\text{бирадикал}}{\cdot A \cdot} \xrightarrow{O_2} \cdot A - O - O \cdot, \qquad (I)$$

где точки обозначают свободные валентные электроны.

Одним из наиболее убедительных обоснований такого взгляда служило явное несоответствие между выходом процесса устранения молекул A^* кислородом, обнаруживаемого по тушению свечения этих молекул, и выходом фотореакции с кислородом.

Перекисный неустойчивый бирадикал $\cdot A - O - O \cdot$ инициирует цепную реакцию, дегидрируя другую молекулу A или постороннюю молекулу HY (фотосенсибилизация), особенно в том случае, когда эти молекулы обладают легко отщепляемым «лабильным» атомом H. Образующиеся дегидрированные одновалентные радикалы тождественны с теми, которые принято считать развивающими цепь при термическом ходе реакции с кислородом.

Образование одновалентного радикала из исходного соединения A возможно действием только короткого ультрафиолетового света ($\lambda < 300$ мμ), так как требуется квант, способный отщепить атом H из связи C — H. Между тем преобразование в бирадикальную форму молекул, в особенности полициклических и карбонилсодержащих, соединений требует меньших квантов, лежащих в самом длинноволновом крае спектра поглощения.

Нельзя, однако, считать, что образование перекисного бирадикала $\cdot A - O - O \cdot$ самим фотооксидируемым соединением или фотосенсибилизатором есть универсальный механизм реакций с кислородом. Наличие у окисляемого соединения HY лабильных атомов H, т. е. восстановительной или электронодонорной функции при инертности по отношению к кислороду как самого HY, так и фотосенсибилизатора A, дает, как известно, иное возможное направление первичному химическому акту, следующему за поглощением кванта света фотосенсибилизатором. А именно, сам фотосенсибилизатор в бирадикальной форме $\cdot A \cdot$, а не перекисный его бирадикал $\cdot A - O - O \cdot$ дегидрирует окисляемое соединение HY, создавая тот одновалентный радикал, который, присоединяя молекулу O_2, развивает, как и раньше, цепную реакцию окисления

$$A \xrightarrow{+h\nu} A^* \rightarrow \cdot A \cdot \xrightarrow{HY} \cdot AH + \cdot Y \quad . \qquad (II)$$

Между тем для окисляемых соединений типа непредельных кислот или терпенов имеет место, как известно, иной тип самоокисления и фотооксидирования, при котором присоединяется целая молекула O_2 по двойной связи или в мезо-положении (механизм Баха). Действие фотосенсибилизатора в этом типе реакции можно себе представить, только исходя из образования неустойчивого перекисного бирадикала по схеме (I) [2].

О реализации в каждой реакции окисления того или иного из трех перечисленных первичных механизмов можно с большей или меньшей уверенностью судить на основании косвенных данных кинетики. Эксперименты, относящиеся к природе первого этапа реакции с кислородом, весьма скудны. Выделяемые на начальных стадиях фотохимической реакции фотооксиды, перекиси и гидроперекиси представляют собой сравнительно устойчивые соединения, отличающиеся от активных, так называемых мольоксидов, инициирующих реакцию.

Поскольку гидроперекиси и перекиси не обладают характерными спектрами в ультрафиолетовой области, позволяющими их выделить на фоне поглощения основного окисляемого вещества, одной из задач нашей лаборатории было выявление в инфракрасном спектре ряда синтезированных перекисей и гидроперекисей частот, характерных для групп C — O — O — C и C — O — O — H. А. В. Карякину и В. А. Никитину [3] такие частоты удалось отчетливо установить только для гидроперекисной группы; группа C — O — O — C не обнаруживается однозначно в инфракрасном спектре. Полученные частоты позволили проследить с помощью инфракрасных спектров за образованием гидроперекисей в бензойном альдегиде, изопропилбензоле, пинене и мирцене, подвергаемых

в жидком состоянии и растворе освещению ультрафиолетовым светом в присутствии кислорода. Смогло быть спектрально прослежено образование конечных карбонилсодержащих продуктов, а также для бензойного альдегида темновой распад гидроперекиси.

Для бензойного альдегида спектральная область фотохимически активной радиации находится в том участке, где следует ожидать преобразование возбужденной молекулы в бирадикальную форму $\cdot O - \dot{C}H - C_6H_5$, а не в более коротковолновой области преддиссоциации, вызывающей отщепление атома H и появление одновалентного радикала $O = \dot{C} - C_6H_5$ [4]. Таким образом, природа фотоактивированной формы, повидимому, в данном случае не вызывает сомнения.

Для обнаружения первичного продукта присоединения O_2 к фотоактивированной молекуле бензойного альдегида необходимо было предотвратить ее дальнейшие превращения и реакцию с окружающими молекулами. С этой целью молекулы бензойного альдегида фиксировались путем адсорбции из паров на поверхности микропористого стекла в условиях, обеспечивающих удаление избытка бензойного альдегида, и выдерживались в присутствии кислорода давлением 500 мм рт. ст. без освещения и с освещением близким ультрафиолетовым светом ($\lambda > 300$ мμ). Инфракрасные спектры молекул альдегидов и других соединений, адсорбированных на микропористом стекле, полученные А. Н. Сидоровым [5], показали, что характерным для адсорбированных молекул бензойного альдегида в вакууме является наличие сильной водородной связи между поверхностными группами — OH стекла и карбонильной группой альдегида, наряду с некоторым изменением частот колебания связей C — H как ароматического кольца, так и лабильного атома H. Длительное пребывание в кислороде при 500 мм рт. ст. не сказывается на виде спектра. Однако после освещения адсорбированного бензойного альдегида в присутствии O_2 происходит аномальное усиление поглощения и расширение в максимуме поглощения, характерном для возмущенных водородной связью поверхностных групп — OH···O, а также появление новой, широкой полосы 2565 см$^{-1}$. Такое изменение спектральной картины можно приписать образованию перекисного радикала

$C_6H_5 - C - O\cdot$
$\quad\quad\ \ / \quad |$
H $\ \ O - O\cdot$, обладающего более сильной акцепторной функцией по отношению к водороду (протону) поверхностной группы — OH; новую же, необычную полосу можно приписать смещенной частоте альдегидной связи C — H, находящейся нормально для адсорбированной молекулы у 2865—2785 см$^{-1}$.

Фотореакция бензойного альдегида с кислородом, идущая только под действием ультрафиолетового света, как показали наши опыты, может быть сенсибилизирована к видимому свету прибавлением некоторых окрашенных веществ — фотосенсибилизаторов [1]. В качестве последних нами были выбраны антрахинон, α- и β-аминоантрахиноны на том основании, что возбужденные молекулы этих соединений испытывают резко

[1] После проведения наших опытов мы обнаружили в малодоступной статье [6] указание на фотосенсибилизацию кислородного окисления бензальдегида бензилом и диацетилом, а энантальдегида — бензофеноном, ацетофеноном, бензальдегидом, бензилом и др., в то время как родамин 6G и аурамин оказались неэффективными. Кроме того, появилась работа Бэмфорда и Дюара [6] по фотосенсибилизации многими антрахиноновыми красителями реакции тетралина с кислородом. Во всех указанных работах методика исследования хода реакции была обычной манометрической—по поглощению кислорода. См. также работу В. Я. Шляпинтоха [12].

различные воздействия кислорода. А именно: антрахинон и ряд его производных, в том числе β-аминоантрахинон, испытывают при впуске кислорода сильное тушение флуоресценции как в парообразном, так и в адсорбированном состояниях, в то время как флуоресценция α-производных практически не тушится [10]. Если тушение флуоресценции является признаком присоединения кислорода к возбужденной светом молекуле, приводящего к преобразованию столкнувшейся пары молекул A^*, O_2 в бирадикальную перекись $\cdot A - O - O \cdot$ [1], то использование сильно отличных по своей чувствительности к кислороду антрахинонов в качестве фотосенсибилизаторов реакции бензойного альдегида с кислородом позволило бы решить в пользу той или другой схемы первичной реакции, т. е. образование перекиси сенсибилизатора (I) или его гидрированной формы (II).

Наша методика обнаружения продуктов реакции бензальдегида с кислородом заключалась, как и в случае прямого фотооксидирования, в применении инфракрасных спектров поглощения.

Оказалось, что резко отличные по чувствительности их флуоресценции к кислороду антрахиноны способны практически одинаково фотосенсибилизировать реакцию бензойного альдегида, а также изопропилбензола с кислородом [1]. Таким образом, в данной системе первичная реакция фотосенсибилизатора явно не соответствует схеме (I), и, следовательно, остается только схема (II) с первичным гидрированием фотосенсибилизатора лабильным водородом субстрата (бензойного альдегида, изопропилбензола).

Такой вывод находится в согласии с тем, что при фотосенсибилизации разрушения целлулозы кислородом, вызываемой теми же антрахиноновыми производными, обнаруживается спектрально в видимой области гидрированная форма фотосенсибилизатора, имеющая характерную окраску [7]. Окислительная дегидрирующая способность свойственна, как известно, антрахинонам и без действия света в условиях обратимых электронных реакций окисления-восстановления.

Отсутствие прямой связи между тушением флуоресценции фотосенсибилизатора и первичной реакцией фотосенсибилизатора было также отчетливо установлено для такого важного типа фотосенсибилизатора, как хлорофилл и его аналог — фталоцианин магния. В то время как органические окислители, как хинон и другие, тушат флуоресценцию, не вступая в реакцию, органические восстановители, реагирующие с фотосенсибилизатором, не оказывают тушащего действия [8]. Такое различие в поведении служит веским доводом в пользу концепции, согласно которой реагирующая фотогидрируемая форма пигмента не есть возбужденная молекула, испускающая свет флуоресценции, но та бирадикальная форма, в которую преобразуется часть возбужденных молекул.

---

[1] В отличие от бензойного альдегида (группа $\rangle C = O$, H) и изопропилбензола (группа $-\overset{|}{\underset{|}{C}} - H$) фотосенсибилизированное окисление тетралина (группа $\rangle CH_2$) идет очень медленно.

Использовался насыщенный раствор антрахинона в тетралине, который подвергался в течение 15 час. барботированию кислородом при освещении лампой накаливания мощностью 3000 вт через светофильтр, пропускавший длины волн > 350 мμ, поглощаемые только антрахиноном. Наличие реакции обнаруживалось по появлению в и. к. спектре тетралина полос поглощения 1695 (C = O), 3450 и 6780 $см^{-1}$ (OH) продуктов реакции.

Опыты показали, что при отсутствии антрахинона тетралин не реагирует с кислородом в нашей установке за 15 час. ни при облучении видимым, ни при облучении ультрафиолетовым светом ($\lambda = 313$ мμ). Тетралин начинает поглощать от 330 мμ.

Несмотря на столь ясно выраженную первичную дегидрирующую способность фотосенсибилизатора в его бирадикальной форме, тем не менее в присутствии соединений, не обладающих лабильным атомом H, но способных присоединять кислород по двойной связи или в мезо-положении, первичный акт фотосенсибилизации хлорофилла и фталоцианина вполне укладывается в схему (I), т. е. образования перекисного бирадикала пигмента.

Способность обратимого присоединения кислорода при освещении можно обнаружить у некоторых флуоресцирующих органических соединений в адсорбированном состоянии при —180°, проводя на них адсорбцию кислорода при той же температуре. А. В. Карякин установил, что в этих условиях даже такие типичные дегидрирующие фотосенсибилизаторы, как антрахиноны, способны присоединять кислород, обратимо отдавая его при нагревании до комнатной температуры. Образующаяся при этом ассоциация с O_2 или бирадикальная перекись обнаруживается по изменению видимой полосы поглощения антрахинонов в длинноволновой области, а также по сильному обратимому тушению флуоресценции всех без исключения α- и β-производных антрахинона [11].

Другой спектральный прием, позволяющий в некоторой мере констатировать образование промежуточной перекиси или гидроперекиси в реакции, заключается в определении спектра «действия», т. е. активных длин волн, вызывающих распад перекисных форм в конечном продукте реакции окисления или влияющих на ход термической реакции с кислородом путем фоторазложения образующихся в ходе реакции перекисей и гидроперекисей.

Для выяснения первичных продуктов фотораспада органических гидроперекисей под действием ультрафиолетового света А. В. Карякин и В. А. Никитин провели исследование инфракрасных спектров поглощения жидкой гидроперекиси изопропилбензола, подвергнутой облучению ультрафиолетовым светом, и установили в условиях полного разложения преобладающее образование диметилфенилкарбинола $C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH$, возникающего, повидимому, путем реакции с окружением первичного радикала $C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-O\cdot$, создаваемого при фотораспаде молекулы гидроперекиси.

Жидкая гидроперекись поглощает свет в области длин волн более коротких, чем 350 мμ, и механизм фотораспада молекулы состоит, очевидно, в разрыве наиболее слабой, «перекисной» связи —O—O— при преобразовании энергии поглощенного кванта в энергию колебаний связей (фотокрекинг).

Более интересной является возможность фотосенсибилизации распада гидроперекисей к видимому свету. Известно, что термический распад перекиси водорода, а также термический распад гидроперекиси изопропилбензола в растворе может быть вызван электронным механизмом, при котором гидроперекись воспринимает электрон от катиона Fe^{2+}, действующего в качестве восстановителя, по схеме

$$Fe^{2+} + R-O-OH \rightarrow Fe^{3+} + RO\cdot + OH^{-}. \qquad (III)$$

В. А. Кистяковский еще в 1900 г. показал, что можно вызвать фотосенсибилизацию распада перекиси водорода к видимому свету, освещая перекись водорода в присутствии комплексной соли двувалентного железа — желтой кровяной соли $K_4Fe(CN)_6$, причем наблюдается темновое продолжение реакции разложения после предварительного освещения. Хотя детальный механизм фотохимического действия соли железа остается вплоть до последнего времени не окончательно выясненным [9], несомненно, в данном случае мы имеем электронный перенос, аналогичный схеме (III).

А. Н. Сидорову и В. Л. Ермолаеву удалось показать аналогичную фотосенсибилизованную реакцию ферроцианида с гидроперекисью изопропилбензола. Было установлено, что под действием поглощаемого видимого света ферроцианид в растворе разлагается с выделением ионов Fe^{2+}, обнаруживаемых с помощью окрашивания специфического реактива — диметилглиоксима. Выделение этих ионов значительно ускоряется гидроперекисью изопропилбензола. Разложение гидроперекиси светом, поглощаемым комплексным ионом железа, было установлено, с одной стороны, методом инфракрасных спектров по постепенному исчезновению инфракрасных полос, принадлежащих группе C—O—O—H, и появлению полос диметилфенилкарбинола, как и в случае прямого фотораспада гидроперекиси, действием ультрафиолетового света. С другой стороны, наличие фотораспада по схеме (III) обнаруживалось в спиртовом растворе с помощью органических индикаторов (бензидин, орто-толидин, лейкомалахитовый зеленый), дающих характерную окраску в присутствии окисляющих агентов, в данном случае RO· или Fe^{3+}, и индикаторов кислотности (фенолфталеин, метиловый красный), указывающих на присутствие ионов OH^-. Кинетические измерения производились методом фотоэлектрической колориметрии.

Реакция обнаруживает темновое последействие значительной длительности (свыше 1 часа после 5 мин. освещения), которое следует приписать регенерации ионов Fe^{2+}. Исключение кислорода воздуха не влияет на данную фотореакцию.

В. Л. Ермолаевым было установлено, что аналогичную фотокаталитическую реакцию распада гидроперекиси вызывает не только ферроцианид, но также органические пигменты — типичные фотосенсибилизаторы, которые, поглощая видимый свет, действуют на гидроперекись изопропилбензола, разлагая ее. Так, аналогичные цветные реакции на появление сильных окислителей в ацетоновом растворе гидроперекиси наблюдаются при освещении в присутствии интенсивно флуоресцирующих красителей различных типов: флуоресцеин-натрия, эритрозин, метиленовый голубой, фталоцианин-магния, хлорофилл. Нефлуоресцирующие в тех же условиях красители: патентованный голубой, фталоцианин меди, гематин, не оказывают подобного действия на гидроперекись. Явление имеет черты, сходные с известной фотосенсибилизацией флуоресцирующими красителями реакции с кислородом легкоокисляемых веществ путем их начального дегидрирования фотосенсибилизатором («фотодинамическое» действие) [1]. Однако в данном случае фотореакция идет так же хорошо и при удалении растворенного кислорода в присутствии лишь гидроперекиси. Начальный распад гидроперекиси здесь обусловлен, очевидно, дегидрирующим действием на нее фотосенсибилизатора в активной бирадикальной форме. Появление радикалов R—O—O·, обладающих сильными окислительными свойствами, объясняет наблюдаемое в опытах глубокое окисление как индикаторов (бензидин и др.), так и самого фотосенсибилизатора, постепенно исчезающего в ходе реакции.

При всем предварительном характере описанных здесь экспериментов они, по нашему мнению, дают методический подход к вопросу о начальной стадии фотореакций с кислородом.

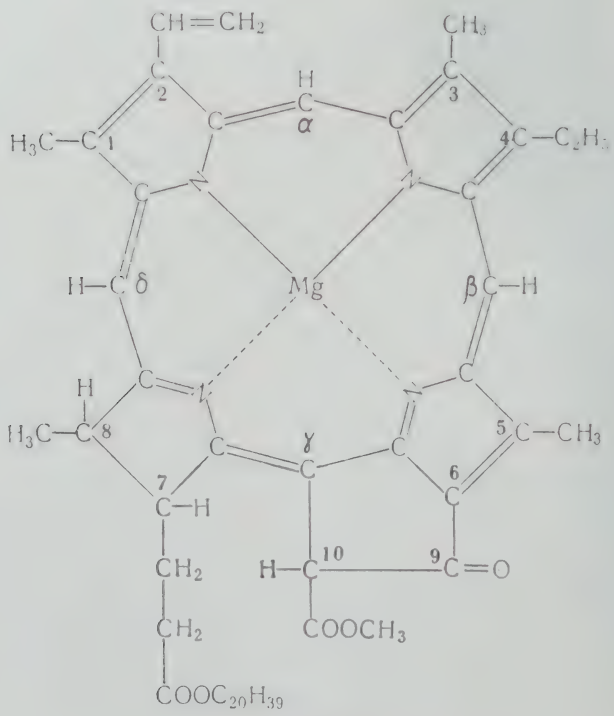
ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947. Гл. 7: Фотореакции присоединения молекулярного кислорода. Гл. 8, § 34: Фотосенсибилизованное красителями окисление органических соединений в присутствии кислорода. Acta physicochim. URSS, **18**, 210, (1943).
2. См. ссылку [1], гл. 7, § 22, 23, а также А. А. Красновский и Г. П. Брин. ДАН СССР, **58**, 1087 (1947).
3. А. В. Карякин, В. А. Никитин. Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 636 (1953); Журн. физ. химии, **27**, 1867 (1953); А. В. Карякин, В. А. Никитин, К. И. Иванов. Журн. физ. химии, **27**, 1856 (1953).
4. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин. ДАН СССР, **85**, 547 (1952).
5. А. Н. Сидоров. ДАН СССР, **95**, № 6 (1954).
6. H. L. J. Bäckström. Medelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut, **B.6**, Hafte 2, № 6, p. 1 (1927); См. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar. J. Soc. Dyers Colour., **46**, 674 (1949).
7. Symposium on photochemistry in relation to textiles. J. Soc. Dyers Colour., **46**, 584 (1949).
8. Э. В. Шпольский, Е. В. Гришкун. Журн. физ. химии, **19**, 107 (1945); В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский. ДАН СССР, **60**, 623 (1948); В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский. ДАН СССР, **74**, 315 (1950); А. Н. Теренин. Фотохимия хлорофилла и фотосинтез (VI Баховское чтение). М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 11.
9. B. B. Lal. Proc. Indian Acad. Sci., (A), **36**, 244 (1952).
10. А. В. Карякин. Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 9 (1949); Журн. физ. химии, 23, 1332, 1345 (1949).
11. А. В. Карякин, А. Н. Теренин. ДАН СССР, **97**, 479 (1954).
12. В. Я. Шляпинтох. ДАН СССР, **99**, 141 (1954).

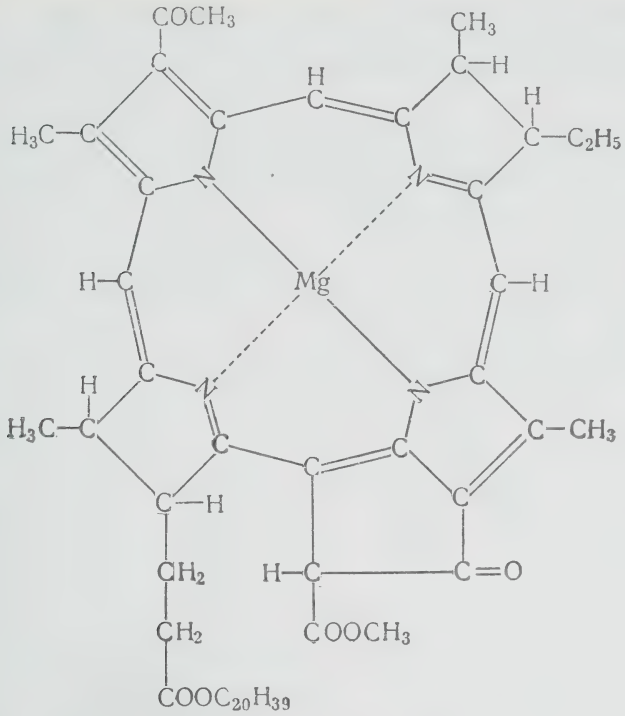
А. А. КРАСНОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ХЛОРОФИЛЛОМ, ЕГО АНАЛОГАМИ И ПРОИЗВОДНЫМИ

Свет, поглощаемый хлорофиллом в листьях растений, используется для фотосинтеза органических веществ из простых неорганических соединений; это положение, установленное в работах К. А. Тимирязева, определяет роль хлорофилла как оптического и химического сенсибилизатора процесса. У фотосинтезирующих бактерий ту же роль, что и хлорофилл зеленых растений, выполняет бактериохлорофилл — пигмент, обладающий главным максимумом поглощения в близкой инфракрасной области спектра.



Хлорофилл а



Бактериохлорофилл

Суммарный процесс фотосинтеза углеводов: $H_2O + CO_2 \rightarrow \frac{1}{6} C_6H_{12}O_6 + O_2$ сопровождается увеличением свободной энергии (120 ккал на 1 моль CO_2), что соответствует минимальной затрате 3 квантов красного света на покрытие энергетического дефицита этой реакции (при $\lambda = 680$ мμ $Nh\nu \approx 40$ ккал). Таким образом, энергия квантов света, поглощенных пигментами, преобразуется в потенциальную химическую энергию разнообразных конечных продуктов фотосинтеза — углеводов, белков и т. д.

Следует указать, что в фотохимии конденсированных сред известно немного случаев, при которых энергия квантов света запасается в устойчивых продуктах реакции; в большей части известных фотохимических процессов энергия квантов света используется для преодоления энергетических барьеров при термодинамически самопроизвольном (в темноте) суммарном процессе.

Поглощение кванта света органической молекулой в определенных условиях ведет к элементарному фотохимическому процессу, при котором образуются чрезвычайно реакционноспособные свободные радикалы, несущие часть энергии кванта света; при элементарном фотопроцессе, таким образом, возможно достаточно полное преобразование квантов света в потенциальную химическую энергию продуктов реакции.

А. Н. Теренин [1] обосновал ныне общепринятое представление о переходе органических молекул в результате поглощения кванта света в длительно живущее бирадикальное или «двухвалентное состояние», обладающее высокой химической активностью, что определяет исключительное значение этого состояния для проявления фотохимических свойств молекул. Высокая реакционная способность образованных радикалов

ведет к быстрому темновому процессу их взаимодействия с другими молекулами и друг с другом. Это приводит к конечному образованию устойчивых продуктов и конечной деградации энергии квантов света в форме тепла.

Важной особенностью процесса фотосинтеза является то, что образованные при действии квантов первичные фотопродукты перерабатываются каталитическими ферментными системами с образованием устойчивых, богатых энергией соединений [2].

Процесс фотосинтеза состоит из чередующихся фотохимических и ферментных процессов, текущих в сложно организованной биологической системе: фотостадия процесса управляется пигментной системой растения и прежде всего хлорофиллом.

Один из путей выяснения природы участия хлорофилла в реакциях фотосинтеза состоит в изучении кинетики и механизма простых (по сравнению со всем процессом фотосинтеза) сенсибилизированных реакций, в которых участвует хлорофилл. С этой точки зрения для нас наиболее интересны сенсибилизированные хлорофиллом окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся переносом «водорода» — электрона и протона, т. е. реакции, сходные с элементарными процессами фотосинтеза, при которых по существу происходит перенос водорода воды к углекислоте под действием света, поглощенного хлорофиллом.

Для решения указанной задачи следовало осуществить и изучить сенсибилизированную хлорофиллом реакцию, идущую «против» условий равновесия в темноте. Применение компонентов, обладающих определенной величиной окислительно-восстановительного потенциала, дает в этом случае возможность оценить степень отклонения от состояния темнового равновесия. Дополнительным свидетельством превращения энергии квантов света в потенциальную химическую энергию было бы течение обратной реакции в темноте после выключения света.

Необходимым методическим условием при выборе подобных систем является отсутствие у компонентов поглощения света в красном максимуме поглощения хлорофилла с тем, чтобы эти системы могли быть использованы для изучения сенсибилизированных хлорофиллом и его аналогами реакций.

ВЫБОР ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Следовало осуществить суммарную реакцию по схеме:

$$AH_2 + K \xrightleftharpoons[\text{темнота}]{\text{свет}} KH_2 + A,$$

идущую в области поглощения света красителя К.

Перенос водорода при реакциях такого типа в действительности осуществляется за «два такта» (лит. см. у А. Н. Теренина [1,3]); разделены стадии переноса электрона и протона. Весьма часто при окислительно-восстановительных процессах фотохимическим является перенос электрона, после чего перенос протона идет самопроизвольно, в темноте, требуя иногда известной энергии активации. А. Н. Теренин и А. В. Карякин [4] показали также возможность фотохимического переноса протона в системе янтарная кислота — акридин «против» градиента термодинамического потенциала.

В наших опытах в качестве окислителя — акцептора водорода (К) были использованы красители, обратимо восстанавливающиеся с образованием

неокрашенных лейкосоединений; работы Михаэлиса [5] показали, что восстановление этих красителей идет через стадию образования устойчивого свободного радикала — семихинона, могущего существовать в ионной и нейтральной форме ($KH \rightleftarrows K^- + H^+$).

В качестве доноров водорода нами был использован ряд органических кислот, универсальных участников биохимических процессов, а также сернистый натрий (сероводород), являющийся типичным восстановителем при бактериальном фотосинтезе. Реакция осуществлялась в различных растворителях—в воде, спирте, пиридине, диоксане — в отсутствие воздуха.

Кинетика реакций исследовалась с помощью фотоэлектрического спектрофотометра, путем наблюдения за изменением коэффициента погашения реагирующих соединений при освещении и в темноте. Ставились соответствующие контрольные опыты. Весь полученный материал [6] невозможно изложить в рамках короткого доклада; здесь укажем лишь, что наиболее пригодным донором водорода оказалась аскорбиновая кислота (E_0' при pH = 7; 0,05 в), а акцепторами водорода — красители сафранин Т ($E_0' = -0,29$ в) и рибофлавин ($E_0' = -0,22$ в).

При освещении системы AH_2+K идет фотопроцесс, частично обратимый в темноте без воздуха; введение кислорода полностью окисляет образованное лейкосоединение красителя, как это показано на рис. 1. Действительная величина окислительно-восстановительного потенциала AH_2 и K в спирте и пиридине, конечно, отличается от «табличных» значений E_0', полученных в водном растворе; однако величина $\Delta E_0'$ системы краситель — аскорбиновая кислота достаточно близка (в пределах 0,1 в) для пиридина, спирта и воды, на что указывают наши опыты с применением красителей — редокс-индикаторов [7].

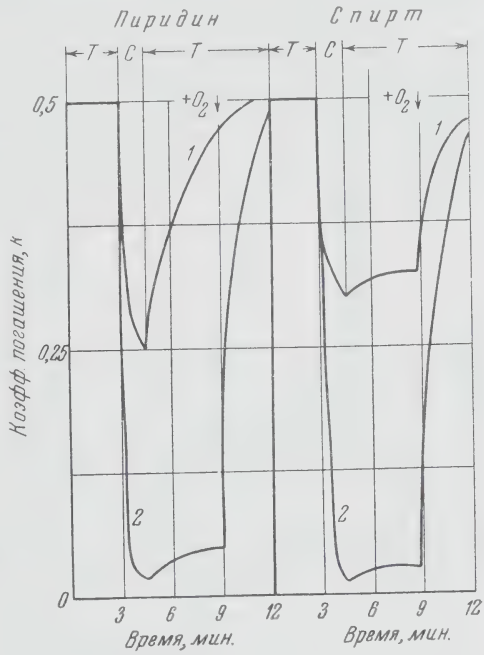


Рис. 1. Обратимое фотовосстановление сафранина Т в спирте и пиридине

1 — реакция с аскорбиновой кислотой; *2* — реакция с пировиноградной кислотой; *С* — свет, *Т* — темнота. Пуск воздуха на 9-й минуте

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ К КРАСНОМУ СВЕТУ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПОСРЕДСТВОМ ХЛОРОФИЛЛА, ЕГО АНАЛОГОВ И ПРОИЗВОДНЫХ

Фотохимические процессы, описанные выше, идут под действием света в области собственного поглощения красителя-акцептора водорода (аскорбиновая кислота поглощает лишь в ультрафиолетовой области спектра). Следовало установить, приводит ли введение пигментов растений к сенсибилизации этой реакции фотохимического переноса водорода к длинноволновой области спектра.

В качестве пигментов-сенсибилизаторов были исследованы изолированные в нашей лаборатории с помощью хроматографического метода пигменты растений — протохлорофилл, хлорофилл «а» и «в», бактериохлорофилл, их безмагниевые производные — феофитины и синтетический аналог хлорофилла — фталоцианин магния (тетрафенилтетразапорфин).

В исследованных реакциях применялись также акцепторы водорода, представляющие большой биохимический интерес: рибофлавин (витамин B_2) и дифосфопиридин-нуклеотид (ДПН),—простетические группы ряда дегидразных ферментов. ДПН не окрашен и обладает поглощением в уль-

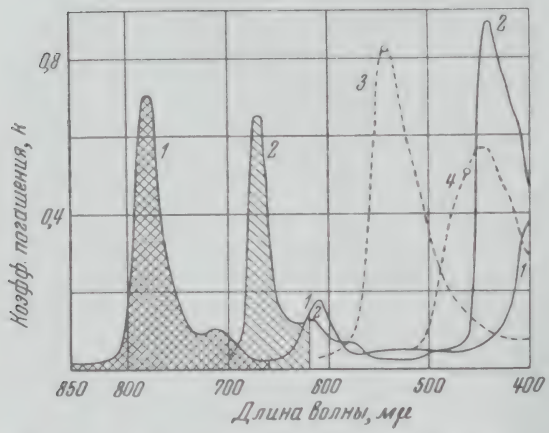


Рис. 2. Вид спектров поглощения пигментов-сенсибилизаторов и акцепторов водорода в пиридине

1 — бактериохлорофилл; 2—хлорофилл а; 3—сафранин Т; 4 — рибофлавин. Заштрихована область возбуждения сенсибилизаторов (пропускание светофильтров)

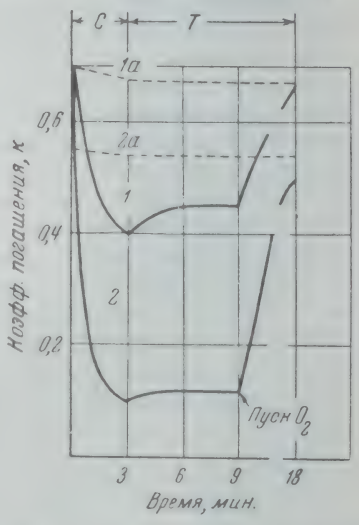


Рис. 3. Течение сенсибилизированного восстановления

1 — система хлорофилл — аскорбиновая кислота — сафранин в спирте; измерения к при 530 мμ, т. е. в максимуме поглощения сафранина; 1а — измерение к при 665 мμ, т. е. в максимуме хлорофилла; 2 — система бактериохлорофилл—сернистый натрий — сафранин в пиридине; измерение к при 540 мμ; 2а — измерение к при 670 мμ; С — свет, Т — темнота

трафиолетовой области спектра: его восстановленная форма имеет максимум поглощения при 340 мμ; за фотовосстановлением этого соединения можно наблюдать путем измерения коэффициента поглощения при 340 мμ. Вид спектров поглощения реагирующих соединений представлен на рис. 2.

В раствор, содержащий аскорбиновую кислоту и акцептор водорода, вводили пигмент-сенсибилизатор и освещали эвакуированную трубку в области длинноволнового максимума поглощения пигмента-сенсибилизатора. За ходом реакции следили с помощью фотоэлектрического спектрофотометра. Опыты показали, что во всех случаях шла реакция восстановления акцептора водорода за счет света, поглощаемого сенсибилизатором, который при кратковременной реакции практически не изменялся. Результаты некоторых измерений представлены на рис. 3.

Все перечисленные выше пигменты оказались способными к сенсибилизации реакций переноса водорода; различия наблюдались лишь в величине фотостационарного равновесия.

Таким образом, были осуществлены сенсибилизованные хлорофиллом (к красной области спектра) и бактериохлорофиллом (к близкой инфра-

красной области спектра) реакции переноса водорода от донора водорода (электрона) к его акцептору [6—8]. Главной задачей исследования было установление химической природы элементарных процессов этих реакций.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ХЛОРОФИЛЛОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ

С давних пор существуют два крайних представления о пути элементарных процессов сенсибилизированных реакций: 1) представление, в соответствии с которым химически неизменяющийся сенсибилизатор, поглотив квант света, передает энергию реагирующим молекулам — «физический» путь процесса и 2) «химический» путь, когда сенсибилизатор, поглотив квант света, претерпевает обратимые химические взаимодействия с реагирующими молекулами, оставаясь, в конечном счете, в неизмененном состоянии. Это представление было развито в исходных работах К. А. Тимирязева. Рассмотрим возможность того и другого механизма исследованных нами реакций.

«Физический» путь

Молекулы хлорофилла, его производных и аналогов, поглотив квант света, переходят в возбужденное состояние с длительностью жизни около 10^{-8} сек.; обратный переход на нижний уровень приводит к испусканию флуоресценции, квантовый выход которой для хлорофилла в растворе лежит в пределах 0,1—0,2. Переход возбужденной молекулы пигмента в метастабильное длительно живущее «двухвалентное» состояние определяет, согласно А. Н. Теренину, ее фотохимическую активность; переход из метастабильного состояния на нижний уровень приводит к замедленному свечению — фосфоресценции, являющейся индикатором долгоживущего возбужденного состояния молекулы. Пока еще не найдены условия обнаружения фосфоресценции хлорофилла, хотя у некоторых его аналогов это явление обнаружено. Есть, однако, также другой путь спектроскопического обнаружения бирадикального состояния хлорофилла — путь поисков слабой полосы поглощения, соответствующей весьма маловероятному переходу «снизу» вверх, в метастабильное состояние. Обычно у органических молекул метастабильный уровень лежит на 2—10 кал ниже возбужденного уровня [1]. Следовательно, у хлорофилла слабую полосу поглощения нужно искать в близкой инфракрасной области спектра. Измерения спектров поглощения весьма концентрированных растворов хлорофилла в некоторых средах позволили обнаружить крайне слабую полосу в области 740—760 мμ, которую следует приписать именно этому переходу.

Установленное в нашей лаборатории отсутствие связи между тушением флуоресценции хлорофилла и его фотохимическим взаимодействием с тушащими молекулами также указывает на участие длительно живущего состояния хлорофилла в фотореакциях [9].

Таким образом, возникает вопрос о возможности передачи энергии от возбужденной молекулы хлорофилла другим молекулам. Прежде всего следует указать, что в работах С. И. Вавилова и его школы была исследована возможность обмена энергией между молекулами красителей, результатом чего является концентрационное тушение их флуоресценции в растворе.

Недавно в работе А. Н. Теренина и В. Л. Ермолаева [10] была показана возможность передачи энергии с переходом воспринимающей энергии молекулы в длительно живущее бирадикальное состояние.

Однако доныне не удалось наблюдать сенсибилизированной флуоресценции (или фосфоресценции), свидетельствующей о такого рода передаче энергии между возбужденной молекулой красителя и молекулой, не обладающей полосами поглощения в области спектров поглощения и флуоресценции красителя. Близость энергетических уровней молекул является одним из условий возможности передачи энергии. В ряде работ установлена и изучена сенсибилизированная флуоресценция хлорофилла в красных и бурых водорослях под влиянием света, поглощенного фикобилинами и фукоксантином. Условием такого рода передачи энергии является расположение спектра поглощения, воспринимающего энергию пигмента, в более «красной» области спектра по сравнению с пигментом, возбуждаемым светом, при частичном «перекрывании» их спектров поглощения и флуоресценции; обсуждение этих вопросов дано в обзоре А. Н. Теренина [11] и в книге Е. Рабиновича [13].

Однако все эти условия неприменимы к нашему случаю (и к явлению фотосинтеза), так как реагирующие молекулы поглощают свет в более короткой области спектра по сравнению с поглощением сенсибилизатора.

Повидимому, возможен также другой путь передачи энергии возбуждения. В случае длительного контакта между молекулами сенсибилизатора и акцептора путем, например, координационного связывания, молекула пигмента в «бирадикальном» парамагнитном состоянии может индуцировать образование бирадикальной формы связанной с ней молекулы-акцептора, подвергающейся дальнейшим превращениям [12]. Однако до сих пор отсутствуют прямые экспериментальные доводы в пользу такого рода процесса при фотохимических окислительно-восстановительных реакциях.

Таким образом, мы не располагаем экспериментальным материалом, свидетельствующим о передаче энергии от молекулы пигмента-сенсибилизатора к реагирующим молекулам, тогда как обширный экспериментальный материал по фотохимии органических молекул в конденсированной фазе, накопленный за последние годы, показал чрезвычайное распространение окислительно-восстановительных превращений молекул в результате поглощения кванта света. Эта возможность рассматривается в следующем разделе доклада.

«Химический» путь

В системе, состоящей из молекул сенсибилизатора (X), восстановителя (AH) и окислителя (K), находящихся в растворе, можно представить нижеследующие чередования элементарных процессов, где $\cdot X \cdot$ — молекула сенсибилизатора в «двухвалентном», по А. Н. Терешину, фотоактивном состоянии. Здесь не будет рассматриваться возможность промежуточного взаимодействия возбужденных молекул с молекулами среды; их участие в переносе фотохимически мобилизованного электрона и протона весьма вероятно [23].

Наиболее вероятен элементарный фотопроцесс, при котором молекула сенсибилизатора в бирадикальном состоянии, взаимодействуя с молекулой AH или K, приводит к образованию пары радикалов в результате первичного электронного перехода (первичного окислительно-восстановительного процесса). Возможно либо элементарное фотовосстановление молекулы пигмента-сенсибилизатора

$$\cdot X \cdot + AH \leftrightarrows \cdot X^- + \cdot AH^+, \qquad (1)$$

либо элементарное фотоокисление молекулы пигмента-сенсибилизатора

$$\cdot X\cdot + K \leftrightarrows \cdot X^{+} + \cdot K^{-}. \qquad (2)$$

Согласно этим схемам, образуется пара свободных радикалов в ионной форме; последующий переход протона приводит к образованию радикалов-семихинонов в нейтральной форме. Вторичные темновые реакции фотохимически образованных радикалов приводят к образованию конечных продуктов реакции; суммарным результатом является реакция $AH + K \rightarrow KH + A$ при регенерации молекулы хлорофилла.

Таким образом, для того чтобы установить, что пигменты участвуют в реакции по «химическому» пути, следует искать активные продукты фотохимического взаимодействия хлорофилла с окислителем и восстановителем. Свободные радикалы красителей — семихиноны обладают в особых условиях достаточно длительным периодом существования, допускающим ведение их поисков путем спектрофотометрических измерений после освещения интенсивным светом, вызывающим фотореакцию; существенным в этих поисках является выбор среды, стабилизирующей эти промежуточные продукты.

Итак, поиски промежуточных продуктов фотореакции сводятся к исследованию процессов первичного фотовосстановления или фотоокисления молекулы красителя-сенсибилизатора. До работ нашей лаборатории была распространена гипотеза о первичном фотоокислении хлорофилла, основанная на косвенных данных [13]; отсутствовали достоверные эксперименты, свидетельствующие об обратимых окислительно-восстановительных превращениях хлорофилла и других пигментов, несмотря на то, что поиски этих превращений велись в течение нескольких десятков лет.

ОБРАТИМОЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРОФИЛЛА

Основываясь на опытах К. А. Тимирязева, который впервые в 1886 г. показал возможность восстановления хлорофилла цинковой пылью, мы предприняли несколько лет назад поиски реакции фотохимического восстановления хлорофилла; нам удалось установить [14], что хлорофилл фотохимически восстанавливается аскорбиновой кислотой, фенилгидразином, цистеином и некоторыми другими соединениями с образованием продукта восстановления, обратимо реагирующим в темноте с образованием исходного хлорофилла; обратная реакция ускорялась в присутствии окислителей. Протекание реакции хлорофилла с аскорбиновой кислотой показано на рис. 4.

Таким образом, была найдена фотореакция хлорофилла, при которой энергия квантов света, поглощенных пигментом, частично превращалась в потенциальную энергию фотопродуктов; поскольку элементарный процесс такого типа мог бы лежать в основе фотосинтеза, эта реакция была исследована более детально в последующих работах нашей лаборатории, результаты которых кратко резюмируются ниже.

Реакцию удается наблюдать в наиболее явной форме в среде органических оснований, например в пиридине, а также при добавке органических оснований или аммиака к другим растворителям. В спирте и ацетоне также удается наблюдать фотореакцию, идущую, однако, менее глубоко. Активирующее действие органических оснований при образова-

нии долгоживущей восстановленной формы хлорофилла можно объяснить следующими причинами:

а) смещением кислотно-основного равновесия реагирующей системы, что облегчает фотоперенос электрона;

б) образованием координационных соединений оснований с пигментами, что влияет на величину сродства молекулы пигмента к электрону;

в) каталитическим действием оснований на перенос протона.

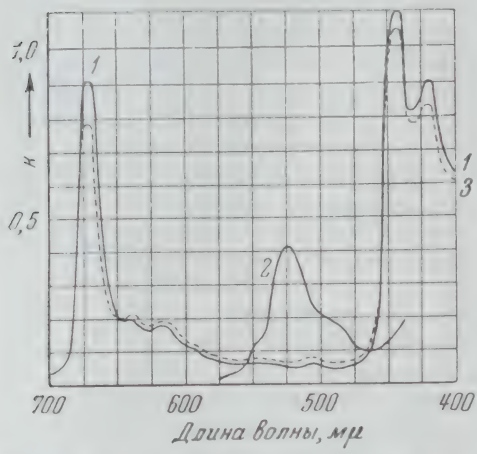


Рис. 4. Обратимое фотохимическое восстановление хлорофилла аскорбиновой кислотой.

1 — спектр поглощения до фотореакции; 2 — спектр продукта фотовосстановления; 3 — спектр поглощения после обратной реакции в темноте

Реакция фотовосстановления является общей реакцией для хлорофилла, его аналогов и производных. Удалось осуществить обратимое фотовосстановление хлорофилла, протохлорофилла, бактериохлорофилла и соответствующих безмагниевых производных — феофитинов. Подобным было поведение Zn-феофитина, тогда как не обладающий флуоресценцией Cu-комплекс оказался неактивным. Недавно в работе с К. К. Войновской нам удалось осуществить фотовосстановление гематопорфирина до хлорина и бактериохлорина [24]. В тех случаях, когда обратная реакция фотопродуктов идет достаточно медленно (несколько минут), удается снять спектр поглощения неустойчивой фотовосстановленной формы; ее максимум поглощения обычно смещен на 100—150 мμ в сторону коротких длин волн по сравнению с положением главного длинноволнового максимума поглощения пигмента. Так, например, максимумы поглощения пигментов и их фотовосстановленных форм в пиридиновых растворах расположены следующим образом:

Хлорофилл	670 мμ;	Фотовосстановленная	форма	523 мμ
Протохлорофилл	633 мμ	»	»	470 мμ
Бактериофеофитин	755 мμ	»	»	640 мμ

В случае бактериохлорофилла и фталоцианина спектр фотопродукта пока не удалось снять вследствие чрезвычайно быстрого протекания обратной реакции.

Опыты В. Б. Евстигнеева и В. А. Гавриловой [15], проведенные в нашей лаборатории, показали, что длительно живущей восстановленной форме хлорофилла предшествует первичная, более лабильная восстановленная форма. Проводя опыты фотовосстановления хлорофилла аскорбиновой кислотой при низких температурах, и в ряде других опытов удалось показать, что первично возникающая фотовосстановленная форма при повышении температуры переходит в «красную форму»; эти опыты указывают на раздельное течение фотоакта — переноса электрона, и темнового акта — переноса протона.

Определение окислительно-восстановительного потенциала продукта фотовосстановления хлорофилла с помощью метода редокс-индикаторов в наших опытах с Г. П. Брин [7] показало, что потенциал системы хлоро-

филл — аскорбиновая кислота при освещении увеличивается на $\sim 0{,}3$ в (в «восстановительную» сторону). Работы нашей лаборатории показали значительное изменение потенциала инертного электрода при освещении указанной выше системы, что говорит об образовании электродноактивных фотопродуктов. Детальные исследования фотопотенциала системы пигмент — аскорбиновая кислота, осуществленные в нашей лаборатории в работах В. Б. Евстигнеева и В. А. Гавриловой [35], показали, что при освещении системы потенциал электрода изменяется в отрицательную сторону приблизительно на 0,3 в.

Изменение потенциала обнаруживают лишь пигменты, способные к реакции обратимого фотовосстановления. Таким образом, система отклоняется от положения темнового равновесия на 0,3 в за счет квантов света, поглощенных хлорофиллом.

Существенно то, что потенциалы «красной» восстановленной формы и первичной формы близки по величине, что указывает на приблизительно одинаковый «уровень восстановленности» этих соединений.

В первых работах [14] мы предположили, что обнаруженные нами продукты фотовосстановления имеют природу свободного радикала типа семихинона; в пользу этого представления были приведены следующие доводы:

а) валентно насыщенные продукты восстановления порфиринов — лейкосоединения обычно не обладают окраской в видимой области спектра, тогда как фотопродукты пигментов интенсивно окрашены;

б) фотопродукты весьма реакционноспособны и быстро взаимодействуют с окислителями; энергия активации этой реакции была оценена в 1—2 ккал.

Впоследствии в работе Ури [22] и в наших работах было показано, что фотореакция хлорофилла с аскорбиновой кислотой инициирует полимеризацию метилметакрилата, что является указанием на радикальную природу образующихся при освещении активных соединений.

Наиболее вероятно, что первичный продукт фотовосстановления, обнаруженный В. Б. Евстигнеевым, является ионной формой свободного радикала, возникающего при реакции $X + AH \rightarrow X^- + AH^+$, тогда как «красная форма» вероятно образуется в результате темнового присоединения протона и образования нейтральной формы свободного радикала $X^- + AH^+ \rightarrow XH + A$.

Ионная и нейтральная формы семихинона находятся на одном уровне восстановления; действительно, величина фотопотенциала (реакция на электродноактивную форму) и проба с редокс-индикаторами (реакция с «красной формой») приводят к сходным значениям потенциала. Роль оснований в этом процессе, повидимому, заключается в катализе процесса переноса протона, требующего некоторой энергии активации; мы уже указывали, что «красная форма» достаточно полно образуется лишь в присутствии органических оснований.

Какова химическая структура продуктов фотовосстановления? Нужно прежде всего указать на то, что до сих пор не преодолены экспериментальные трудности выделения этих соединений в индивидуальной форме вследствие их большой реакционной способности. Здесь следует привести лишь следующие соображения. Общий характер спектра поглощения хлорофилла определяется системой сопряженных связей. При переходе молекулы в бирадикальное состояние обращение спина электрона, так же как и восприятие электрона системой сопряженных связей в результате фотовосстановления, вероятно, приводит к разрыву сопряжения. В связи с этим существенно то, что молекулы разной структуры, имеющие в основе сходную систему сопряженных связей — фталоцианины, хлорофилл и его производные, сохраняют сходную способность к реакции фотовос-

становления. Однако место разрыва связей и присоединения водорода пока не установлено.

В литературе последних лет появились новые данные об обратимых спектральных изменениях хлорофилла при освещении. А. А. Качан и Б. Я. Даин [25] наблюдали изменения поглощения в красном максимуме хлорофилла при температуре жидкого воздуха.

Ливингстон и Райан [26], применив освещение растворов хлорофилла световыми импульсами большой интенсивности в сочетании с быстрой регистрацией спектральных изменений, происходящих в результате фотопроцесса, обнаружили образование лабильных фотопродуктов со спектром поглощения, сходным со спектром фотовосстановленной формы хлорофилла, полученным в наших работах.

Можно предположить, что высокое сродство к электрону фотоактивированной молекулы хлорофилла, показанное в наших опытах, определяет течение элементарного фотовосстановления хлорофилла молекулами среды в опытах названных выше авторов.

Итак, мы приходим к выводу, что обратимое фотовосстановление хлорофилла и его аналогов ведет к образованию первичных активных продуктов, типа свободных радикалов.

ОБ ОБРАТИМОМ ФОТООКИСЛЕНИИ ХЛОРОФИЛЛА

Представление о возможности обратимого окисления — дегидрирования хлорофилла основывалось преимущественно на данных о наличии в молекуле хлорофилла «лабильного» атома водорода у 10-го атома углерода. Хотя эти представления легли в основу ряда схем фотосинтеза Штолля, Франка-Герцфельда и других авторов, они не имели достоверных экспериментальных оснований.

Работы Б. Я. Даина и его сотрудников [16] показали, что взаимодействие хлорофилла с Fe^{3+}, изученное в работах Е. Рабиновича и Вейсса [13], определяется не обратимым окислением хлорофилла, а образованием Fe-комплекса.

Имеется, однако, прямой экспериментальный подход к определению этой возможности. Если сенсибилизующее действие хлорофилла в растворе основано на чередующихся процессах «отдачи» лабильного водорода окислителю и приема атома водорода от восстановителя, то, применяя дейтерированный восстановитель, можно попытаться обнаружить дейтерий в молекуле хлорофилла после осуществления сенсибилизированного процесса. Конечно, нужно вначале убедиться в том, что хлорофилл не обменивает свой «лабильный» водород на дейтерий в темноте. Такие опыты были проведены в недавних работах Ливингстона и сотрудников [17], поставленных в значительной мере под влиянием работ нашей лаборатории, в которых было показано, что фотохимическая активность не связана с наличием лабильного атома водорода в молекуле пигмента [6—8, 18].

В этих работах не удалось обнаружить дейтерия в хлорофилле ни в темноте, ни после фотореакции; поэтому был сделан вывод, что, во всяком случае, не фотоокисление (дегидрирование) хлорофилла определяет его сенсибилизирующее действие в растворе. Правда, эти заключения нельзя применить в том случае, если первичное фотоокисление хлорофилла и обратная реакция являются чисто электронным процессом, без вовлечения протона молекулы хлорофилла в цепь чередующихся окислительно-восстановительных актов.

С целью обнаружить возможность фотоокисления хлорофилла нами был поставлен ряд опытов, в которых в разных средах исследовалось,

с помощью спектральных методов, фотовзаимодействие хлорофилла с «окислителями» — ионами железа, хиноном, некоторыми красителями и т. д. Ни в одном случае нам не удалось наблюдать обратимое фотоокисление.

Лишь при освещении растворов пигментов в присутствии кислорода удается наблюдать фотоокисление, ведущее к образованию лабильных продуктов, вероятно перекисей, обратимо восстанавливаемых в темноте посредством аскорбиновой кислоты и некоторых других соединений [18]. Эта реакция наиболее явно происходит в случае бактериохлорофилла [19] и фталоцианина магния. Возможно, что такого рода реакции могут иметь значение при фотосенсибилизированном окислении некоторых органических соединений молекулярным кислородом [12]; однако при сенсибилизированном переносе водорода возможность первичного фотоокисления хлорофилла, в свете известного материала, не подтверждается данными опыта.

ТЕМНОВАЯ СТАДИЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ

Изложенные данные опытов указывают, что при сенсибилизированном переносе водорода от соединения АН к К следует ожидать темновой стадии процесса — восстановления соединения К путем реакции с фотовосстановленной формой хлорофилла.

Для того чтобы исследовать это взаимодействие, были поставлены опыты, в которых в отсутствие воздуха в трубку вводили раствор хлорофилла в пиридине с аскорбиновой кислотой, в отвод трубки — раствор «окислителя» — сафранина, рибофлавина, дифосфопиридин-нуклеотида, либо других соединений. При освещении трубки быстро образовывалась «красная» фотовосстановленная форма хлорофилла; затем в темноте из отвода приливали к фотопродукту раствор окислителя и следили за ходом реакции по величине коэффициента погашения в максимуме поглощения хлорофилла и его фотовосстановленной формы. Результаты измерений показаны на рис. 5. Реакция проходила весьма быстро с обратимым окислением фотовосстановленной формы до хлорофилла [7]. Этот опыт, таким образом, дает возможность осуществить сенсибилизированный процесс раздельно по стадиям — световой и темновой.

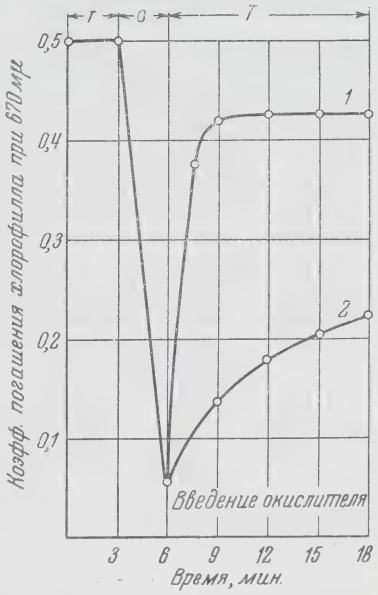


Рис. 5. Взаимодействие акцептора водорода с фотовосстановленной формой хлорофилла.

1 — сафранин введен после фотореакции (на 6 мин.); 2 — контрольный опыт без введения сафранина; C — свет; T — темнота

В свете последних опытов В. Б. Евстигнеева и В. А. Гавриловой [27] в нашей лаборатории, при освещении тройной системы восстановитель — сенсибилизатор — окислитель более вероятно взаимодействие с окислителем первичной фотовосстановленной формы хлорофилла с последующим восприятием протона ионно-радикальной формой семихинона окислителя.

Весьма важно указать на то, что в присутствии окислителя в тройной системе с помощью спектрофотометрических методов не удается наблюдать фотовосстановление хлорофилла вследствие быстрой темновой реакции, следующей за фотопроцессом (см. рис. 3). Мы пытались следить за изменением концентрации хлорофилла во время фотореакции путем измерения

его флуоресценции; действительно, удается наблюдать весьма малое снижение интенсивности флуоресценции в первые минуты освещения; после темнового периода восстанавливается прежняя интенсивность флуоресценции. С помощью электрометрических методов удается наблюдать взаимодействие между компонентами во время освещения [15, 27].

Хотя описанные выше опыты убедительно показывают, что сенсибилизированная реакция идет через стадию фотовосстановления хлорофилла, нами получены и другие экспериментальные доказательства именно такого течения реакции. Так, сенсибилизированный перенос водорода к «окислителям» наблюдается в явном виде лишь с теми восстановителями, которые способны к фотовосстановлению хлорофилла (испытывалось около 20 соединений). Наиболее разительный пример этого наблюдается в случае применения в качестве восстановителя пировиноградной кислоты. Это соединение при прямой фотореакции быстро и полно восстанавливает сафранин, рибофлавин и другие красители, но не вступает в фотореакцию с хлорофиллом [6]. Соответственно этому, в тройной системе хлорофилл — пировиноградная кислота — сафранин практически не происходит сенсибилизированное восстановление сафранина.

Явный сенсибилизированный процесс наблюдается при использовании в качестве восстановителей аскорбиновой кислоты, фенилгидразина, цистеина, сероводорода, т. е. тех соединений, которые способны к фотохимическому восстановлению хлорофилла.

Таким образом, изложенные опыты свидетельствуют о следующем чередовании элементарных процессов при сенсибилизированных пигментами растений реакциях:

1) образование фотоактивированного бирадикального состояния хлорофилла (X^V).

$$X + h\nu \rightarrow X^* \rightarrow X^V,$$

2) первичная фотореакция с восстановителем с образованием пары свободных радикалов:

$$X^V + AH \rightarrow (X^- + AH^+ \rightleftarrows XH + A);$$

3) темновая реакция радикальной восстановленной формы хлорофилла с «окислителем»:

$$(XH \rightleftarrows X^- + H^+) + K \rightarrow X + KH;$$

4) образование конечных продуктов окисления и восстановления путем диспропорционирования свободных радикалов KH и AH

$$2KH \rightarrow KH_2 + K \text{ и } 2AH \rightarrow AH_2 + A;$$

суммарная реакция

$$AH_2 + K + X \rightarrow A + KH_2 + X.$$

О ПРИЛОЖЕНИИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ К ДРУГИМ ТИПАМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ХЛОРОФИЛЛОМ РЕАКЦИЙ

Весьма распространен случай сенсибилизированного хлорофиллом окисления кислородом органических соединений; здесь также вероятен показанный выше механизм с тем отличием, что в качестве окислителя используется молекула кислорода.

Однако подробное рассмотрение сенсибилизированных реакций, идущих с участием молекулярного кислорода, лежит вне рамок настоящего доклада.

Рассмотренные выше случаи элементарных процессов возможны и в случае гетерогенной сенсибилизации с тем отличием, что первичная фотореакция происходит на фазовой границе с вероятным образованием поверхностных фотопродуктов [20]. В работе В. Б. Евстигнеева и А. Н. Теренина [21] по изучению фотопотенциала твердых пленок хлорофилла показана зависимость знака фотопотенциала первичного элементарного фотопроцесса от природы среды, с которой граничит твердая пленка хлорофилла.

Рассмотрение вопроса о природе элементарных фотореакций фотосинтеза также нельзя охватить в этом докладе; здесь следует указать лишь, что возможность элементарного фотовосстановления хлорофилла, сопряженного с ферментными биохимическими процессами, рассматривается в биохимической литературе [2].

В заключение приношу глубокую благодарность академику А. Н. Теренину за обсуждение всего круга вопросов, затронутых в докладе.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
2. А. А. Красновский. Фотосинтез растений. Сб. «Успехи биологической химии», т. I, Изд. АМН, 1950.
3. А. Н. Теренин. Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 377 (1947).
4. А. Н. Теренин, А. В. Карякин. ДАН СССР, 58, 425 (1947).
5. L. Michaelis. Обзор работ, например, в Currents of Biochem. Research, Ed. D. Green, 1946.
6. А. А. Красновский. ДАН СССР, **61**, 91 (1948); А. А. Красновский, В. А. Гаврилова. ДАН СССР, **81**, 1105 (1951); А. А. Красновский, К. К. Войновская. ДАН СССР, **87**, 109 (1952).
7. А. А. Красновский, Г. П. Брин. ДАН СССР **73**, 1239 (1950).
8. А. А. Красновский, Г. П. Брин. ДАН СССР, **67**, 325 (1949); А. А. Красновский, К. К. Войновская. ДАН СССР, **64**, 663 (1949).
9. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский. ДАН СССР, **74**, 315 (1950); см. также Э. В. Шпольский, Е. В. Гришкун. Журн. физ. химии, **19**, 107 (1945).
10. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев. ДАН СССР, **85**, 547 (1952).
11. А. Н. Теренин. Усп. физ. наук, **43**, 347 (1951).
12. А. А. Красновский, Г. П. Брин. ДАН СССР, **58**, 1087 (1947).
13. Е. Рабинович. Фотосинтез растений, ИЛ, т. 1, 1945; т. 2, 1951.
14. А. А. Красновский. ДАН СССР, **60**, 421 (1948); А. А. Красновский, Г. П. Брин, К. К. Войновская. ДАН СССР, **69**, 393 (1949); А. А. Красновский, К. К. Войновская. ДАН СССР, **81**, 879 (1951), А. А. Красновский, Г. П. Брин. ДАН СССР, **89**, 527 (1952); В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова. ДАН СССР, **91**, 899 (1953).
15. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова. ДАН СССР, **92**, 381 (1953); **95**, 841 (1954); **96**, 1201 (1954).
16. М. С. Ашкинази, Б. Я. Даин. ДАН СССР, **74**, 385 (1951); М. С. Ашкинази, Т. С. Гликман, Б. Я. Даин. ДАН СССР, **73**, 743 (1950).
17. J. W. Weigl, R. Livingston. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4160, 4211 (1952).
18. А. А. Красновский. ДАН СССР, **58**, 617, 835 (1947).
19. А. А. Красновский, К. К. Войновская. ДАН СССР, **81**, 879 (1951).
20. А. А. Красновский, Г. П. Брин. ДАН СССР, **53**, 457 (1947); А. А. Красновский, Т. Н. Гуревич. ДАН СССР, **74**, 569 (1950); **75**, 715 (1950).
21. В. Б. Евстигнеев, А. Н. Теренин. ДАН СССР, **81**, 223 (1951).
22. N. Uri. J. Am. Chem. Soc., **74**, 5808 (1952).
23. А. А. Красновский, Г. П. Брин. ДАН СССР **96**, 1025 (1954).
24. А. А. Красновский, К. К. Войновская. ДАН СССР, **96**, 1206 (1954).
25. А. А. Качан, Б. Я. Даин. ДАН СССР, **80**, 619 (1951).
26. R. Livingston, V. A. Ryan. I. Am. Chem. Soc., **75**, 2176 (1953).
27. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова. ДАН СССР, **98**, 1017 (1954).

Д. Г. КНОРРЕ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Одной из важнейших задач, стоящих перед химической кинетикой, является изучение влияния строения веществ на кинетику химических реакций. Хорошо известно, что, наряду с обычными ковалентными связями, в молекулах большого числа соединений, в особенности органических, важным структурным фактором являются водородные связи, образуемые в определенных условиях валентно насыщенным атомом водорода с некоторыми другими, также валентно насыщенными атомами. Однако подавляющее большинство работ по изучению водородной связи до настоящего времени было направлено на выяснение условий ее образования, установление природы связи, изучение влияния этой связи на физические свойства различных соединений. И лишь в немногих разрозненных работах образование водородной связи связывается с химическим поведением веществ.

В общем виде вопрос о роли водородной связи в кинетике химических реакций был поставлен Н. М. Эмануэлем [1] в связи с открытием яркого химического проявления водородной связи в реакциях окисления алифатических альдегидов. Проведенный в связи с этим анализ литературных данных [2] показал, что в ряде классов реакций наличие водородных связей между реагирующими молекулами и средой или внутри реагирующих молекул существенно влияет на химическое поведение этих веществ.

В настоящем докладе делается попытка систематизировать имеющиеся в научной литературе данные по химическим проявлениям водородной связи и показать, в сколь различных классах химических превращений и сколь различным образом может проявляться наличие водородных связей в реагирующей системе.

* * *

Образование водородной связи X — H . . . Y означает, что появляется заметное взаимодействие атома H с атомом Y. С другой стороны, связь X — H при этом несколько расшатывается, что видно, например, из уменьшения характеристической частоты колебаний по связи X — H в случае участия ее в образовании водородного мостика. Следовательно, образование водородной связи можно рассматривать как частичный переход атома H от атома X к атому Y.

Согласно представлениям о природе водородной связи, развиваемым Н. Д. Соколовым [3], эта связь возникает в результате донорно-акцепторного взаимодействия полярной связи X — H с атомом Y, имеющим неподеленную пару электронов. Атом H в силу полярности связи X — H

приобретает некоторое сходство с протоном и, в частности, проявляет сродство к паре электронов. В связи с этим он играет роль акцептора, а атом Y — донора электронной пары.

Поскольку теми же электронодонорными свойствами атома Y определяется сродство Y к протону, т. е. основность атома Y, то естественно ожидать, что чем более основной характер имеет Y, тем более прочной будет водородная связь X — H . . . Y, образуемая этим атомом.

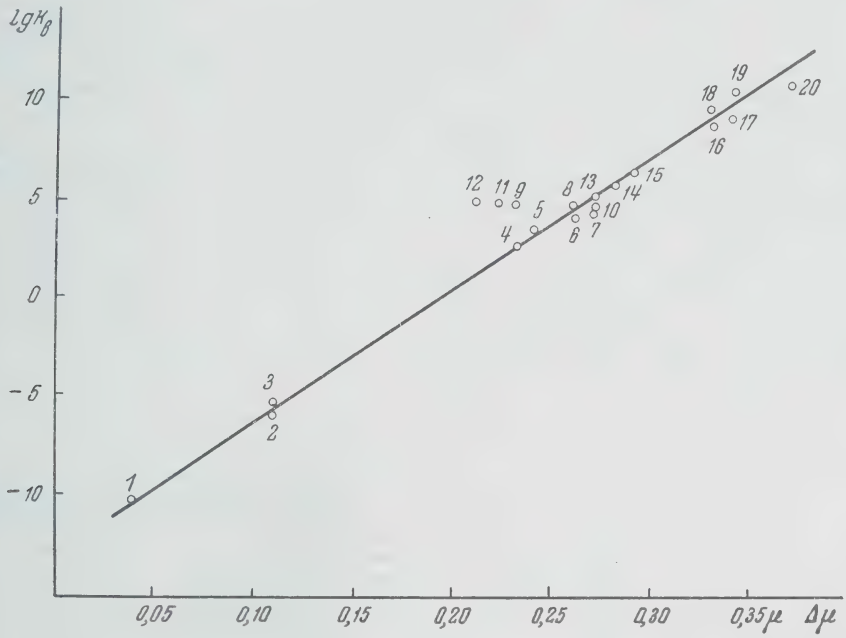


Рис. 1. Соотношение между логарифмом константы основности вещества и смещением $\Delta\mu$ максимума поглощения полосы OD в CH_3OD при растворении в этом веществе.

1 — нитробензол; *2* — ацетофенон; *3* — п-метил-ацетофенон; *4* —о-хлоранилин; *5* — м-хлоранилин; *6* — о-толуидин; *7* — хинолин; *8* — анилин; *9* — м-толуидин; *10* — метиланилин; *11* — этил-о-толуидин; *12* — диметиланилин; *13*— пиридин; *14*— хинальдин; *15* - α-пиколин; *16* —диметил-бензиламин; *17* — бензиламин; *18* — трибутиламин; *19* — три-н. пропиламин; *20* — пиперидин

Исследования Горди и Станфорда [4] показали, что действительно, чем более основной характер имеет вещество Y, тем сильнее смещается полоса поглощения связи O — D тяжелого метилового спирта CH_3OD или тяжелой воды D_2O при растворении их в Y, т. е. тем прочнее образующаяся связь O — D . . . Y. Более того, в широком диапазоне значений констант основности для аминов, кетонов и нитросоединений хорошо выполняется линейная зависимость между логарифмом константы основности Y и изменением $\Delta\nu$ характеристической частоты колебаний по связи O — D тяжелого метилового спирта (или воды) при переходе от паров (свободная связь O — D) к раствору CH_3OD (или D_2O) в Y (связь O — D . . . Y) (рис. 1).

Таким образом, образование водородной связи (частичный переход протона) и кислотно-основные превращения (полный переход протона) — тесно связанные между собой явления. В тех случаях, когда переход протона осуществляется между атомами, которые могут связываться водородным мостиком, образование мостика неизбежно предшествует ионизации.

В одной и той же системе наблюдать раздельно обе стадии — частичную и полную ионизацию — удалось А. Н. Теренину [5] в растворе, содержащем слабое основание — акридин и слабую кислоту — янтарную. Акридин связан с янтарной кислотой междумолекулярной водородной связью, ионизация практически не имеет места. Но при освещении системы равновесие смещается, и в той же системе появляется заметное количество ионов — частичная ионизация под действием квантов света сменяется полной.

С точки зрения химической кинетики представляет интерес выяснить, влияет ли предварительное образование водородного мостика на скорость перехода протона. Некоторые указания на такое влияние можно получить из данных о скоростях таутомерных превращений, связанных с переходом атома водорода от одного атома некоторой молекулы к другому. Переход этот осуществляется в виде передачи протона в большинстве случаев, повидимому, с участием молекулы растворителя по схеме $T_1H + S \rightleftarrows T^- + HS^+ \rightleftarrows T_2H + S$ (здесь T_1H и T_2H — таутомеры; S — растворитель) [6].

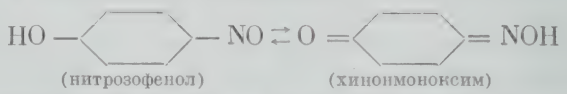
Известно, что если таутомерное превращение связано с перемещением атома H от одного углеродного атома к другому, т. е. когда промежуточное образование водородной связи не может иметь место, то превращение идет очень медленно. Например, изомеризация ωω-диалкилзамещенных алкилбензолов в таутомерные производные стирола

$$C_6H_5CH_2CH = CRR' \rightleftarrows C_6H_5CH = CHCHRR'$$

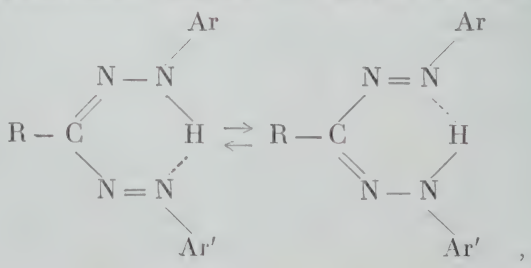
идет в течение десятков часов при температуре 165° [7].

Значительно быстрее проходят таутомерные превращения, связанные с переходом атома H от атома C к атомам O или N. В этом случае наиболее трудной стадией является ионизация связи C — H. Однако и эта стадия, повидимому, несколько облегчена образованием слабых связей C — H . . . S с растворителем. В результате этого, например, изомеризация нитрометана в воде идет с измеримой скоростью уже при комнатной температуре ($k = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$ при 25°) [8].

В случаях, когда подвижный протон в обоих таутомерах связан с атомами O или N, до сих пор не удалось не только раздельно получить одну из таутомерных форм, но даже раздельно определить содержание обеих форм в равновесной смеси [9]. Между тем, возможность сосуществования таких таутомеров, как например,



однозначно вытекает из теории Бутлерова и не подлежит сомнению. В ряде случаев строение таутомеров настолько сходно, что не приходится ожидать даже сколь-нибудь заметного преобладания в равновесии одной из форм, как это имеет место, например, в случае изомерных формазилов



если Ar и Ar′ (два ароматических остатка) несильно отличаются друг от друга.

Невозможность разделить таутомеры указывает, таким образом, что время установления такого рода таутомерных равновесий меньше времени, потребного на выполнение обычных химических операций по разделению веществ, и даже меньше времени, потребного на анализ смеси на содержание той или иной функциональной группы. Таким образом, в случае, когда переход осуществляется под действием прочных водородных связей, скорость установления равновесия особенно велика.

Изложенные факты указывают, что скорость перехода протона от атома X к атому Y тем больше, чем прочнее образующаяся водородная связь X — H . . . Y. Теоретическое обоснование этого факта дают работы Н. Д. Соколова о природе водородной связи. Действительно, взаимодействие полярной связи X — H с донором пары электронов атомом Y приводит к снижению энергии системы X — H . . . Y по сравнению с системой, состоящей из невзаимодействующих X′ — H и Y′. Это снижение энергии тем больше, чем ближе друг к другу атомы H и Y. Поэтому оно будет больше в активированном комплексе процесса перехода протона X . . . H . . . Y, чем в исходном состоянии X — H . . . Y, и, следовательно, энергия активации процесса перехода протона в системе с сильным донорно-акцепторным взаимодействием связи X — H с атомом Y будет меньше, чем в системе, в которой такое взаимодействие слабое или вообще отсутствует.

Энергия активации E перехода протона, как показал Н. Д. Соколов [10], связана с величиной смещения $\Delta\nu$ частоты колебаний связи X — H при образовании водородной связи X — H . . . Y — соотношением:

$$E = D\left[1 - e^{-a(r-r_0)}\right]^2 - \varkappa\psi\frac{\Delta\nu}{\nu_0},$$

где $\varkappa\psi$ — постоянная для данного типа связи величина (для связи O — H . . . O $\varkappa\psi = 140$ ккал/моль), D, ν_0, a и r_0 — соответственно энергия, частота колебаний, параметр кривой Морзе и длина связи X — H, не участвующей в образовании водородного мостика; $\bar{r}$ — длина связи X — H в активированном комплексе реакции перехода протона (ее можно приближенно считать равной полусумме длин связей X — H и H . . . Y).

Следовательно, чем прочнее водородная связь X — H . . . Y, тем с меньшей энергией активации, а значит, с тем большей скоростью идет процесс перехода протона в этой системе.

Переходом протона под действием водородной связи объясняется, повидимому, влияние внутримолекулярной водородной связи в гидроперекисях алифатических ацилов — промежуточных продуктах окисления альдегидов — на кинетику окисления этих альдегидов в газовой фазе. Это наиболее яркое из известных в настоящее время химических проявлений водородной связи было открыто и изучено Н. М. Эмануэлем и его сотрудниками [1] в Институте химической физики АН СССР.

При окислении уксусного, пропионового или масляного альдегидов при давлениях порядка 100 мм рт. ст. и температурах около 200° в смесях с кислородом, близких по составу к эквимолекулярным, на первых стадиях процесса образуются в основном кислота и гидроперекись соответствующего ацила.

Если остановить окисление резким охлаждением реагирующей смеси до температуры, близкой к комнатной, и выдержать смесь при этой температуре несколько минут, то химическим анализом не удастся обнаружить никаких заметных изменений состава смеси. Казалось бы, поэтому, что после возвращения такой смеси к прежней температуре будет

продолжаться медленная реакция окисления. Однако, как показало исследование, смесь при этом воспламеняется. Температура воспламенения 130—150° почти на 100° ниже, чем температура воспламенения смеси того же состава, не подвергавшейся предварительному охлаждению («закалке»). Таким образом, несмотря на кажущуюся неизменность химического состава, в ходе «закалки» в смеси происходят какие-то изменения, приводящие к появлению у смеси новых свойств. Естественнее всего было предположение, что изменения эти происходят с молекулами гидроперекиси, т. е. что гидроперекись существует в двух формах: неактивной, высокотемпературной, преобладающей при температуре медленного окисления, и активной, низкотемпературной, образующейся в ходе «закалки».

В дальнейшем явление низкотемпературного воспламенения изучалось на искусственно приготовленных смесях. С этой целью синтетическую гидроперекись (в смеси с соответствующей кислотой) вдували в нагретый реакционный сосуд смесью паров альдегида с кислородом. При этом смесь тотчас же воспламенялась. Раздельное вдувание гидроперекиси в тот же сосуд инертным газом с альдегидом или с кислородом не давало вспышки. На основании этих опытов было сделано заключение, что активная гидроперекись, образующаяся при «закалке» смеси альдегида с кислородом, подготовленной реакцией медленного окисления альдегида, идентична синтетической гидроперекиси.

Если сосуд с «закаленной» смесью поместить на некоторое время в термостат с температурой 70—80°, то свойство смеси давать низкотемпературную вспышку исчезает. Если такую смесь нагреть до температуры около 200°, то в ней пойдет реакция медленного окисления альдегида, причем практически с той же скоростью, как если бы смесь не подвергалась промежуточной «закалке». Следовательно, полностью восстанавливается то состояние смеси, в котором она находилась непосредственно перед «закалкой», т. е. гидроперекись переходит обратно в высокотемпературную форму. Наоборот, если из термостата с температурой 70—80° сосуд перевести в термостат с температурой, близкой к комнатной, то через некоторое время способность смеси давать низкотемпературную вспышку восстанавливается. Эти опыты позволяют сделать вывод, что переход гидроперекиси из высокотемпературной в низкотемпературную форму есть обратимая реакция.

Поскольку при нагревании активная гидроперекись переходит в неактивную, низкотемпературную вспышку можно получить лишь при достаточно быстром прогреве «закаленной» смеси до температуры вспышки. В противном случае, прежде чем эта температура будет достигнута, основная часть гидроперекиси перейдет в неактивную форму, и низкотемпературное воспламенение станет невозможным. Но скорость нагрева данного сосуда определяется в основном температурой масла в термостате, в который погружается «закаленная» смесь (температура возврата $T_в$). Для каждой смеси существует своя минимальная температура возврата $(T_в)_{мин}$, при которой еще удается получить вспышку. Было установлено, что изменение концентрации альдегида и кислорода в широких пределах не влияет на величину $(T_в)_{мин}$. На основании этого было сделано заключение, что $(T_в)_{мин}$ определяется концентрацией активной гидроперекиси $p_а$ и, следовательно, может служить в качестве величины, характеризующей эту концентрацию. Это позволило оценить величину константы равновесия перехода гидроперекиси в активную форму при нескольких температурах и, следовательно, теплоту перехода, которая оказалась равной 9 ккал/моль.

Чтобы установить, в чем состоят изменения, происходящие с гидроперекисями при охлаждении, был снят инфракрасный спектр поглощения

гидроперекиси пропионила. Было обнаружено, что в спектре имеется размытая полоса поглощения с максимумом при 3300 см$^{-1}$, т. е. в области, где поглощает группа OH, участвующая в образовании водородной связи (рис. 2). При этом разбавление гидроперекиси четыреххлористым углеродом не привело к появлению полосы поглощения, отвечающей изолированной связи O — H. Таким образом, было доказано, что в молекуле гидроперекиси пропионила имеется внутримолекулярная водородная связь.

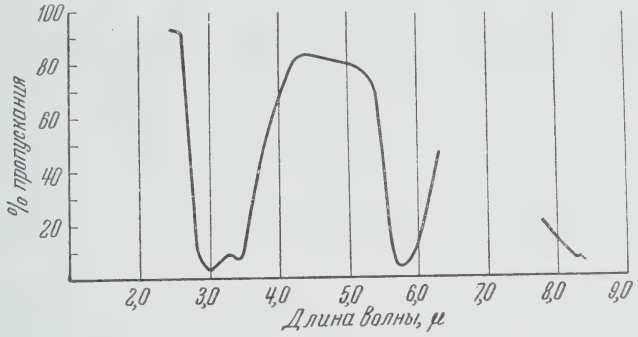


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения гидроперекиси пропионила в основных частотах

Это дало возможность объяснить явление низкотемпературного воспламенения химическим проявлением внутримолекулярной водородной связи в молекулах гидроперекиси.

Кинетические исследования [11] показали, что «закаленная» смесь приобретает способность давать низкотемпературную вспышку лишь через некоторое время («критическое время закалки» $t_{кр}$). Было показано, что это время не зависит в широком диапазоне концентраций от содержания кислорода и альдегида в смеси и, следовательно, определяется концентрацией активной гидроперекиси. Если предположить, что переход высокотемпературной гидроперекиси в низкотемпературную и обратно есть обратимая мономолекулярная реакция с константой равновесия K, а концентрация активной гидроперекиси, отвечающая критическому времени закалки, равна $p_а$, то полная концентрация гидроперекиси p и критическое время закалки оказываются связанными соотношением.

$$p = \frac{-p_а \frac{1+K}{K}}{1 - e^{-(k_1+k_2)t_{кр}}}.$$

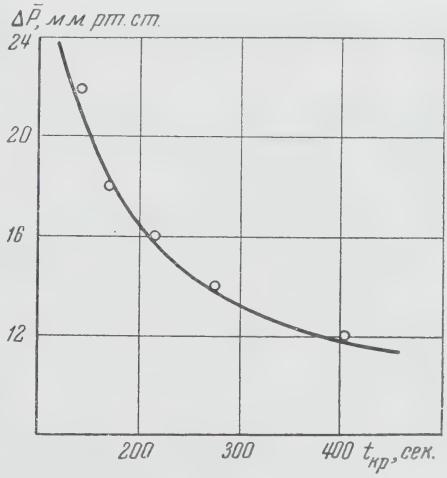


Рис. 3. Зависимость критического времени закалки от концентрации гидроперекиси ацетила в смеси.

Сплошная линия проведена по формуле.

$$\Delta\bar{p} = \frac{10{,}1}{1 - e^{-4{,}7\cdot 10^{-3} t_{кр}}}$$

○ — экспериментальные точки

Из рис. 3 видно, что эта зависимость действительно хорошо выполняется. Нетрудно видеть, что по зависимости t от полного содержания

гидроперекиси в смеси при заданных температуре возврата и температуре закалки можно определить сумму мономолекулярных констант прямого и обратного перехода высокотемпературной гидроперекиси в низкотемпературную. Эта сумма при 7,7; 15,5 и 18° оказалась равной соответственно $1{,}6 \cdot 10^{-3}$; $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ и $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$. Поскольку значения константы равновесия и теплоты перехода также известны, это позволило оценить энергию активации перехода низкотемпературной гидроперекиси в высокотемпературную, причем было получено значение 25 ккал/моль.

Столь высокое значение энергии активации процесса указывает, что превращение гидроперекиси из низкотемпературной формы в высокотемпературную и обратно связано со значительной перестройкой валентных связей. В связи с обнаружением в молекулах низкотемпературной, синтетической гидроперекиси внутримолекулярных водородных мостиков представляло интерес выяснить, не связана ли эта перестройка с переходом протона от одного кислородного атома к другому под действием водородной связи. Для проверки этого предположения был проведен расчет энергии активации перехода протона в активной гидроперекиси.

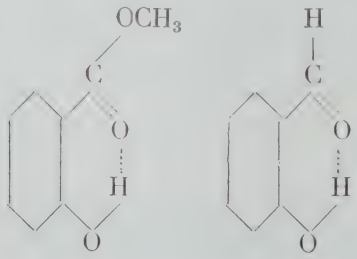
Расчет был проведен по формуле Н. Д. Соколова, связывающей энергию активации перехода протона со смещением $\Delta\nu$ частоты колебаний по связи OH при образовании водородной связи. Последняя величина известна из инфракрасного спектра поглощения гидроперекиси пропионила. В результате расчета было получено значение 26 ккал/моль, т. е. очень близкое к найденному экспериментально.

Таким образом, переход гидроперекисей алифатических ацилов из активной формы в неактивную, высокотемпературную, и обратно есть процесс перестройки валентных связей в перекисной группе

определяющей стадией которого, повидимому, является переход протона от одного кислородного атома к другому под влиянием внутримолекулярной водородной связи.

Для выяснения роли водородной связи в кинетике химических реакций наибольший интерес представляет сравнительное изучение кинетики реакций соединений, имеющих сходное строение и состав и отличающихся в основном тем, что в одном из них реагирующая группа участвует в образовании водородной связи, а в другом — не участвует.

Примером таких соединений являются замещенные ароматические оксисоединения с заместителями, могущими служить донорами электронной пары. Если такой заместитель стоит в о-положении к оксигруппе, то между этим заместителем и кислородом оксигруппы образуется внутримолекулярная водородная связь. Такими соединениями являются, например, метиловый эфир салициловой кислоты и салициловый альдегид



Если тот же заместитель стоит в м- или п-положении к оксигруппе, то по чисто геометрическим причинам водородная связь образоваться не может.

Так как в остальном соединения совершенно идентичны, в особенности если сравнивать о- и п-изомеры, в которых взаимное влияние заместителей, передаваемое по цепочке сопряженных связей, одинаково, то различия в химическом поведении этих изомеров можно с уверенностью объяснять химическим проявлением водородной связи.

В результате такого сравнения свойств о- и п-изомеров уже довольно давно было установлено, что образование внутримолекулярной водородной связи приводит к значительному снижению кислых свойств фенольной группы ряда о-замещенных оксисоединений по сравнению с м- и п-изомерами. Например, метиловые эфиры п- и м-оксибензойных кислот поглощают в сухом виде 0,96 и 0,77 молей аммиака на 1 моль кислоты, а изомерный им эфир салициловой кислоты индифферентен к аммиаку. Сильно понижены по сравнению с соответствующими изомерами кислые свойства оксигруппы 1-оксинафтальдегида-2, 1-оксиантрахинона, 1-оксифенантрена.

У таких о-замещенных фенолов затруднены и другие реакции, приводящие к уходу атома H из кольца с водородным мостиком, например, алкилирование и ацилирование оксигруппы. Так, при алкилировании 2,4-диоксибензойной кислоты легко образуется 2-окси-4-алкоксибензойная кислота, а алкилирование второй оксигруппы идет лишь с большим трудом. Ацетилирование 3,5-диоксибензойной кислоты уксусным ангидридом при 50—60° дает 3,5-диацетоксибензойную кислоту. В тех же условиях из 2,4-диоксибензойной кислоты получается 2-окси-4-ацетоксибензойная кислота. Кипячение 2-оксиантрахинона с уксусным ангидридом в течение 10 мин. приводит к образованию практически со 100%-ным выходом ацетоксипроизводного. В тех же условиях даже после 6-часового кипячения 1-оксиантрахинона ацетилирование не доходит до конца.

Образование в молекулах внутримолекулярных водородных связей снижает способность этих молекул к реакциям присоединения фенолов к саркозиновому ангидриду. В то же время 1-оксиантрахинон и нафтазарин таких продуктов присоединения не дают. Но уже ализарин, имеющий свободную, не участвующую в образовании внутримолекулярной водородной связи оксигруппу, присоединяет саркозиновый ангидрид.

Однако не всегда образование внутримолекулярных водородных связей приводит к понижению реакционной способности соединений. Примером обратного действия водородной связи могут служить реакции замещенных бензальдегидов с карбонильными реагентами — гидроксиламином, фенилгидразином и другими.

Исследования Вавона, Анциани и Монтхерда [12] показали, что наличие в о-положении к альдегидной группе оксигруппы значительно повышает реакционную способность альдегида в реакциях с солянокислым гидроксиламином, солянокислым фенилгидразином, семикарбазидом и ментиламином. Так, в 75%-ном этиловом спирте отношение времен 50% превращения в реакции с солянокислым гидроксиламином при 0° для п-оксибензойного и салицилового альдегида равно 13, а для 4-оксинафтальдегида-1 и 2-оксинафтальдегида-1—120. Еще сильнее различие в скоростях в случае реакций с солянокислым фенилгидразином: отношение времен 50% превращения п-оксибензойного и салицилового альдегидов равно 280, а в случае изомерных оксинафтойных альдегидов — 530.

Ускоряющее действие на реакцию конденсации с карбонильными реагентами оказывает и о-метоксигруппа. Так, отношение времен 50%

превращения п- и о-изомеров в реакции с солянокислым фенилгидразином равно в случае метоксибензальдегидов 50, а в случае диметоксибензальдегидов — 16.

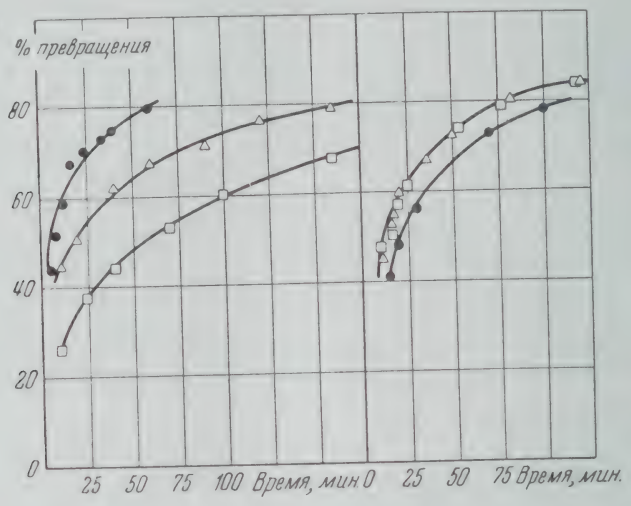


Рис. 4. Кинетические кривые реакций изомерных о-, м- и п-оксибензойных альдегидов (слева, $T = +28{,}0°$) и о-, м- и п-нитробензойных альдегидов (справа, $T = 12{,}0°$) с солянокислым гидроксиламином в 95%-ном водном метиловом спирте

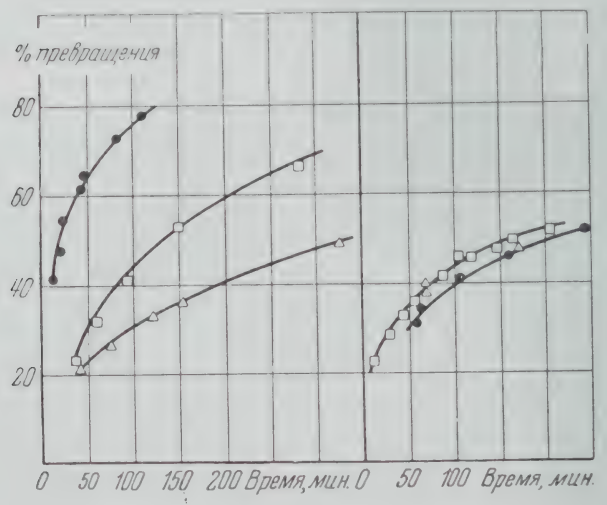


Рис. 5. Кинетические кривые реакций изомерных о-, м- и п-оксибензойных альдегидов (слева, $T = +34{,}0°$) и о-, м- и п-нитробензойных альдегидов (справа, $T = +30{,}0°$) с солянокислым фенилгидразином в 95%-ном водном метиловом спирте

Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэлем [13] была изучена кинетика реакции трех изомерных оксибензальдегидов с солянокислым гидроксиламином и солянокислым фенилгидразином в 95%-ном метиловом спирте. Было пока-

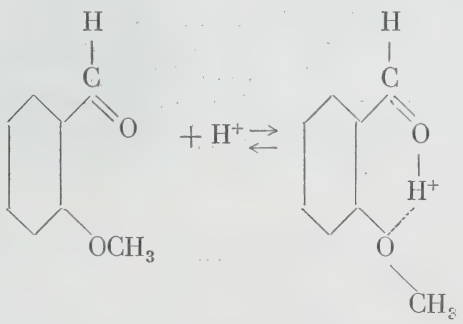
зано, что кинетика реакции хорошо описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{(1-x)^2}{x},$$

где x — доля превращения. Константы скорости k в случае реакции с солянокислым гидроксиламином при 28° равны для о-, м- и п-оксибензойного альдегидов соответственно $43 \cdot 10^{-3}$; $16 \cdot 10^{-3}$ и $5{,}9 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$, в случае реакции с солянокислым фенилгидразином $16 \cdot 10^{-2}$ и $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$. В то же время было показано, что и в случае солянокислого гидроксиламина, и в случае солянокислого фенилгидразина все три изомерных нитробензальдегида реагируют практически с одинаковыми скоростями (рис. 4, 5).

Существующие в настоящее время данные по механизму реакции конденсации альдегидов с карбонильными реагентами позволяют подойти к расшифровке ускоряющего действия некоторых о-заместителей на эту реакцию.

Согласно этим данным, реакционноспособной формой является не сама молекула альдегида, а сопряженная кислота, получающаяся в результате присоединения протона к атому кислорода карбонильной группы [14]. Концентрация сопряженной кислоты, а следовательно, и скорость реакции при прочих равных условиях будут тем больше, чем выше основность исходного альдегида. Между тем в литературе имеются указания, что заместители в о-положении к карбонильной группе, например, о-метоксигруппа, в некоторых случаях усиливают основные свойства карбонильного кислорода [15]. Это может быть объяснено появлением дополнительной стабилизации сопряженной кислоты в результате образования в ней кольца с водородным мостиком, например:



Такая стабилизация, а следовательно, и усиление основных свойств карбонильного кислорода должны быть тем больше, чем более склонен заместитель к образованию водородных связей. Для сравнительной оценки интересующих нас заместителей: групп OH, OCH_3 и NO_2, можно воспользоваться значениями $\Delta\nu$ смещения полосы поглощения группы OD тяжелого метилового спирта CH_3OD при растворении его в растворителях, содержащих соответствующие заместители. Согласно данным Горди и Станфорда [4], $\Delta\nu$ в оксисоединениях порядка 200 см$^{-1}$, в алкокси-, в частности в метоксисоединениях, 70—110 см$^{-1}$, в нитросоединениях 30—50 см$^{-1}$. Следовательно, описанная выше стабилизация должна быть наибольшей в случае оксигруппы, наименьшей — в случае нитрогруппы.

В соответствии с этим о-оксигруппа и в несколько меньшей степени о-метоксигруппа заметно повышают реакционноспособность альдегидной

группы в реакциях с карбонильными реагентами, а о-нитрогруппа не оказывает на эти реакции практически никакого воздействия.

Рассмотренные примеры показывают, что в ряде химических превращений образование водородных связей существенно влияет на кинетику этих превращений. Кроме того, есть основание полагать, что образование междумолекулярных водородных связей между реагирующими молекулами и молекулами растворителя играет существенную роль в реакциях в растворах. Весьма возможно, что именно этим определяется в ряде случаев влияние растворителя на скорость химических превращений. Этот вопрос, однако, требует особого рассмотрения.

Таким образом, при установлении связи между строением веществ и их реакционной способностью, наряду с обычными валентными связями, надо учитывать и более слабые водородные связи. Поэтому при дальнейшем развитии теории строения и реакционной способности необходимо предусмотреть систематические исследования роли водородной связи в кинетике химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль. Кинетика окисления альдегидов в газовой фазе. В сб. «Кинетика цепных реакций окисления». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
2. Д. Г. Кнорре. Диссертация. Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1951.
3. Н. Д. Соколов. ДАН СССР, 58, 611 (1947).
4. W. Gordy, S. C. Stanford. J. Chem. Phys., 9, 204, 215 (1941).
5. А. Н. Теренин. Изв. АН СССР, сер. биол., 369 (1947).
6. М. И. Кабачник. ДАН СССР, 83, 407 (1952).
7. L. Bateman, J. I. Cunneen. J. Chem. Soc., 2283 (1951).
8. R. G. Pearson, R. L. Dillon. J. Am. Chem. Soc., 75, 2439 (1953).
9. L. Hunter. J. Chem. Soc., 806 (1945).
10. Н. Д. Соколов. ДАН СССР, 60, 825 (1948). Механизм кислотно-основного катализа и водородная связь. В сб. «Катализ» (Труды всесоюзного совещания по катализу), стр. 62. Киев, 1950.
11. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль. Журн. физ. химии, 26, 425 (1952).
12. G. Vavon, P. Anziani. Bull. Soc. Chim. (5), 4, 2026 (1937); G. Vavon, P. Montheard. Bull. Soc. Chim., 7, 551 (1940).
13. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 91, 1163 (1953).
14. L. P. Hammett. Physical Organic Chemistry. 1940, p. 330—336.
15. L. A. Wiles, E. C. Baughan. J. Chem. Soc., 933 (1953).

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СТАДИИ, ОСОБАЯ РОЛЬ НАЧАЛЬНОГО ПЕРИОДА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ И ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ

«Факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги науке, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем».

А. М. Бутлеров

Создание и развитие теории цепных реакций является одним из главнейших достижений советской химической науки в области химической кинетики.

Появление в арсенале кинетики свободных радикалов и атомов в качестве высокоактивных промежуточных продуктов химических реакций необычайно расширило возможности познания и объяснения детального механизма химических превращений. Многие удивительные явления, непонятные с точки зрения классической химической кинетики, стали понятными в рамках цепной теории. Многие новые явления были предсказаны цепной теорией и обнаружены вслед за тем экспериментально.

Современное развитие химической кинетики открывает дальнейшие аспекты цепной теории, утверждая силу теории и ее возможности. Советская химическая кинетика прочно стоит на почве изучения химических фактов и явлений, сопровождающих процесс химического превращения. Из анализа и обобщения этих фактов выводит кинетика новые связи между фактами и явлениями, в этом видит она источник развития теории химического процесса.

Интересно, что в последнее время был сделан ряд новых наблюдений в области такой, казалось бы, традиционной проблемы химической кинетики, как проблема отрицательного и положительного гомогенного катализа.

С тех пор как цепная теория химических процессов позволила понять в общих чертах причины эффективного действия на ход цепных реакций добавок ингибиторов и положительных катализаторов, вопросы гомогенного катализа освещались на страницах научной печати лишь эпизодически. Однако первые же попытки возродить интерес к этой проблеме указывают, что область гомогенного катализа попрежнему таит в себе значительные научные и, повидимому, практические перспективы.

В настоящем докладе мы попытаемся показать, как факты и явле-

ния, открытые при изучении механизма действия ингибиторов и положительных катализаторов, позволяют поднять новые вопросы механизма цепных химических реакций вообще.

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СТАДИЯХ В ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ

В 1940 г., изучая влияние паров серы на реакцию окисления H_2S, мы столкнулись с интересным явлением. «Чрезвычайно неожиданным,— отметили мы в работе того года [1],— оказалось действие паров серы. Небольшие добавки серы увеличивают период индукции, а добавки в 0,5—1 мм рт. ст. нацело останавливают реакцию. Однако, те же самые добавки, введенные после максимума скорости, не оказывают на ее течение никакого влияния».

Реакция окисления сероводорода относится к классу цепных разветвленных реакций. Однако в литературе было описано аналогичное явление и для реакции, относящейся к классу цепных неразветвленных реакций. Было показано, что термический распад этана тормозится добавками пропилена, если последний присутствует в исходной реагирующей смеси. Если же добавка пропилена вводится в уже реагирующий этан, то действие пропилена «проявляется в виде очень незначительного торможения» [2].

В действительности из данных только что цитированной работы следует полное отсутствие тормозящего эффекта пропилена при введении его в реагирующую смесь.

Можно показать, и мы это строго покажем, что, согласно цепной теории, добавка ингибитора, тормозящая реакцию при введении ее в исходную смесь, должна также тормозить процесс и при введении в реагирующую смесь спустя некоторое время после начала реакции, принимая, что скорость реакции обрыва цепи пропорциональна первой степени концентрации активных центров. Само собой разумеется, что речь идет о таких по величине добавках ингибитора, что он всегда присутствует в реагирующей смеси в достаточном количестве. Поскольку, однако, явление двоякого действия ингибиторов имеет место и даже, как будет видно ниже, распространено, мы предлагаем и экспериментально обосновываем новую возможность для объяснения указанных явлений. Эту возможность мы видим в создании представления о существовании макроскопических стадий и об особой роли начального периода в механизме ряда цепных химических реакций [3].

По нашему мнению, в ряде случаев в начальный период в реагирующей системе протекает быстрая самотормозящая макроскопическая инициирующая реакция. В результате такой реакции образуются продукты, которые индуцируют последующие макроскопические стадии цепного процесса. Эти продукты, конечные для начальной инициирующей стадии, являются промежуточными по отношению к суммарной цепной химической реакции. В качестве модели начальной стадии может служить цепная разветвленная реакция, для которой характерны пределы быстрого протекания процесса.

Весьма возможно, что ингибиторами цепных реакций являются вещества, взаимодействующие с активными центрами начальных инициирующих стадий. Тогда добавка ингибитора в исходную смесь (или в уже реагирующую смесь, но при малых временах реакции) будет тормозить суммарный процесс, подавляя инициирующую стадию и уменьшая концентрацию промежуточного индуцирующего продукта. Однако добавка ингибитора, введенная в реагирующую смесь после прохождения началь-

ной инициирующей стадии, не должна оказывать на ход суммарного процесса никакого влияния, так как при этом промежуточный индуцирующий продукт уже успевает образоваться в своей предельно возможной концентрации. Возможны, разумеется, различные усложнения этой картины. Несомненно, должны существовать вещества, добавки которых способны подавлять суммарную цепную реакцию за счет взаимодействия с промежуточным индуцирующим продуктом или с активными центрами макроскопических стадий, индуцированных этим продуктом, и т. п.

Рассмотрим теперь вопрос о действии ингибиторов на основе теории цепных реакций с линейным обрывом цепи, но без учета существования макроскопических стадий и начальной инициирующей реакции.

При этом цепная реакция рассматривается как простое осуществление одной и той же последовательности элементарных актов (зарождение, продолжение, разветвление и обрыв цепи) на протяжении всего процесса, пока в реагирующей системе есть исходные вещества.

Действие ингибиторов на цепную неразветвленную реакцию

Кинетическая кривая для неингибированной цепной неразветвленной реакции в случае, когда скорость реакции обрыва цепи пропорциональна первой степени концентрации активных центров (рис. 1, *1*), описывается в безразмерных переменных следующим уравнением:

$$\eta = \tau - (1 - e^{-\tau}). \qquad (1)$$

В этой формуле $\eta = \frac{g^2}{\varkappa n_0} x$ и $\tau = gt$, где x — количество прореагировавшего вещества; n_0 — скорость зарождения активных центров; g и $\varkappa$ — константы скоростей реакций обрыва цепи и взаимодействия активных центров с молекулами исходных веществ, соответственно; t — время реакции.

За исключением малых значений τ выражение (1) хорошо апроксимируется уравнением прямой

$$\eta \approx \tau - 1. \qquad (1')$$

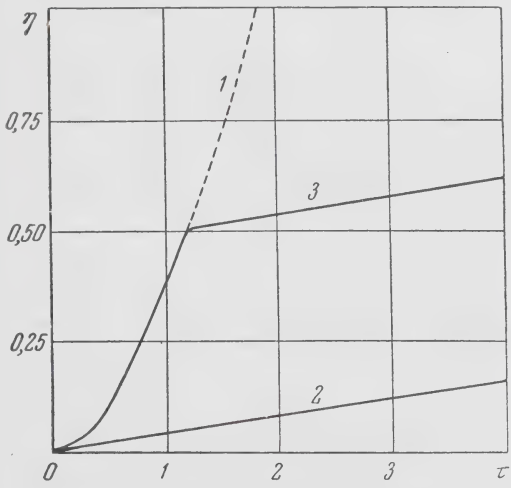


Рис. 1. Действие ингибиторов на цепную неразветвленную реакцию.

1 — ингибирование отсутствует; *2* — ингибирование согласно уравнению (2) при $\alpha = 25$; *3* — ингибирование согласно уравнению (3)

Введение в смесь ингибитора в концентрации c_0 приводит к дополнительным обрывам цепи со скоростью, равной kc_0n, где k — константа скорости реакции активных центров с молекулой ингибитора; n — концентрация активных центров.

Уравнение кинетической кривой, ингибированной с самого начала реакции (при условии, что расходом ингибитора в ходе процесса можно пренебречь), имеет вид

$$\eta = \frac{\tau}{\alpha} - \frac{1}{\alpha^2}(1 - e^{-\alpha\tau}), \qquad (2)$$

где

$$\alpha = 1 + \frac{kc_0}{g}.$$

Это уравнение при $\alpha = 25$ описывает кинетическую кривую (рис. 1, *2*); отчетливо видно, что введение ингибитора привело к явному торможению реакции. Выражение (2) хорошо апроксимируется уравнением прямой

$$\eta \approx \frac{\tau}{\alpha}. \tag{2'}$$

Если ингибитор вводится в уже реагирующую смесь при $\tau = \tau_1$, то при $\tau > \tau_1$

$$\eta = \frac{\tau}{\alpha} - \frac{\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) - e^{-\tau_1}}{\alpha \cdot e^{-\alpha\tau_1}} e^{-\alpha\tau} + \left[\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)\left(\tau_1 + e^{-\tau_1} + \frac{1}{\alpha}\right) - 1\right]. \tag{3}$$

Эта формула при больших α (когда только и наблюдается заметное торможение) с большой степенью точности апроксимируется уравнением прямой

$$\eta \approx (\tau_1 - 1) + \frac{\tau - \tau_1}{\alpha}. \tag{3'}$$

Выражение (3′) представляет собой сумму величин η, определяемых формулами (1′) и (2′). Кинетическая кривая, соответствующая уравнению (3), показана на рис. 1, *3*.

Таким образом, налицо резкое торможение процесса добавкой ингибитора, введенного в смесь в условиях уже развившейся реакции.

Действие ингибиторов на цепную разветвленную реакцию

В этом случае кинетическая кривая неингибированной реакции описывается уравнением

$$\eta = e^{\tau} - \tau - 1, \tag{4}$$

где $\eta = \frac{\varphi^2}{\varkappa n_0} x$ и $\tau = \varphi t$, причем $\varphi = f - g$, где f — константа скорости реакции разветвления цепи. Для кинетических кривых ингибированных реакций имеем следующие уравнения:

$$\eta = -\frac{1}{\alpha}\tau + \frac{1}{\alpha^2}(e^{\alpha\tau} - 1) \quad \text{при} \quad \alpha \neq 0, \tag{5}$$

$$\eta = \frac{\tau^2}{2} \quad \text{при} \quad \alpha = 0, \tag{6}$$

где $\alpha = 1 - \frac{kc_0}{\varphi}$.

При $\alpha < 0$ выражение (5) сводится к ранее полученному для неразветвленной цепной реакции (2)

$$\eta = \frac{\tau}{|\alpha|} - \frac{1}{|\alpha|^2}(1 - e^{-|\alpha|\tau}). \tag{5'}$$

На рис. 2, *1* показана кинетическая кривая неингибированной цепной разветвленной реакции, а на рис. 2, *2* — реакции, ингибированной с самого начала ($\alpha = -5$). Как видно, в этом случае имеет место сильное торможение реакции. Уравнение (5′) с большой степенью точности аппроксимируется формулой

$$\eta \approx \frac{\tau}{|\alpha|}. \qquad (5'')$$

Если добавка ингибитора вводится в момент времени $\tau = \tau_1$, то при $\tau > \tau_1$ имеет место уравнение (при $\alpha \neq 1$)

$$\eta = -\frac{\tau}{\alpha} + \frac{1}{\alpha}\left(\xi_1 + \frac{1}{\alpha}\right) e^{\alpha(\tau-\tau_1)} + \eta_1 + \frac{\tau_1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha}\left(\xi_1 + \frac{1}{\alpha}\right), \qquad (7)$$

где $\xi_1 = e^{\tau_1} - 1$; $\eta = e^{\tau_1} - \tau_1 - 1$.

Для интересующего нас случая $\alpha < 0$ (при достаточно больших значениях $|\alpha|$) выражение (7) с течением времени сводится к формуле

$$\eta = \eta_1 + \frac{\tau - \tau_1}{|\alpha|}, \qquad (7')$$

т. е. вскоре после введения добавки ингибитора в реагирующую смесь кинетическая кривая становится параллельной кинетической кривой реакции, ингибированной с самого начала (рис. 2, *3*).

Таким образом, теория цепных неразветвленных и цепных разветвленных реакций, в которых скорость реакции обрыва цепи пропорциональна первой степени концентрации активных центров, не позволяет объяснить отмеченное нами явление двоякого действия добавок ингибитора. Наряду с этим представление о макроскопических стадиях и особой роли начального периода позволяет понять это своеобразное явление.

В следующем разделе мы рассмотрим пример, когда двоякое действие ингибитора было изучено весьма детально (окисление пропана в присутствии HBr; ингибитор — ацетон), исходя из представления о макроскопических стадиях и существовании начальной инициирующей реакции.

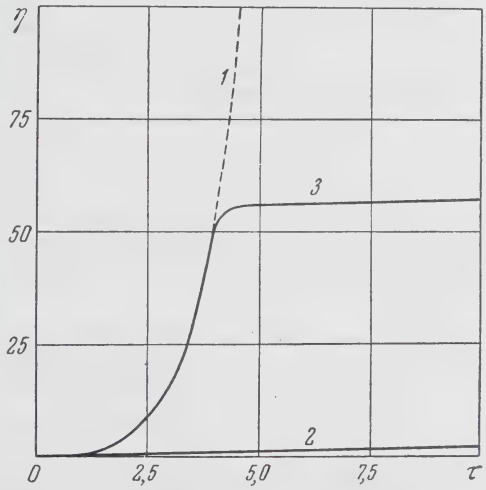


Рис. 2. Действие ингибиторов на цепную разветвленную реакцию.

1 — ингибирование отсутствует; *2* — ингибирование согласно уравнению (5′); *3* — ингибирование согласно уравнению (7′)

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СТАДИИ И СУЩЕСТВОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ РЕАКЦИИ ПРИ КАТАЛИЗИРОВАННОМ БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

(пропан, этан)

Повидимому, представление о начальных инициирующих стадиях должно изменить также взгляды на механизм действия положительных катализаторов цепных реакций. По всей вероятности, весьма многие

особенности катализа найдут объяснение после выяснения роли катализаторов в протекании начальных инициирующих стадий. В связи со значительным интересом современной химической кинетики к проблеме окисления углеводородов нам казалось уместным рассмотреть этот вопрос при гомогенном катализе именно этих процессов.

Как известно, бромистый водород является специфическим, высокоэффективным гомогенным катализатором реакций окисления углеводородов [4]. Разветвленные углеводороды с третичной связью С—Н дают при этом в качестве главного продукта окисления органическую перекись (изобутан окисляется в третичную гидроперекись бутила). Углеводороды с вторичной связью С—Н окисляются селективно в кетоны (пропан окисляется в ацетон). Углеводороды с первичной связью С—Н образуют органические кислоты (этан окисляется в уксусную кислоту). Поскольку в научной литературе практически отсутствовали данные по кинетике и распределению компонент по ходу соответствующих реакций, З. К. Майзус и автор [5, 6] подробно исследовали с этой точки зрения реакции окисления пропана, а М. Ф. Седова и автор — реакцию окисления этана.

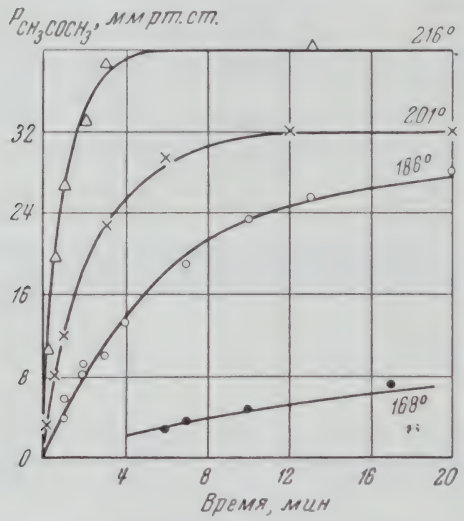


Рис. 3. Кинетические кривые образования ацетона в смеси пропана, кислорода и HBr при разных температурах

На рис. 3 дана серия кинетических кривых образования ацетона при окислении пропана для разных температур от 168 до 216° в смеси 80 мм рт. ст. $C_3H_8 + 80$ мм рт. ст. $O_2 + 17$ мм рт. ст. HBr. Отчетливо видно увеличение скорости и глубины реакции при повышении температуры. Обращает внимание простой тип кинетических кривых для конечного продукта реакции в сложной трехкомпонентной системе.

Действительно, нетрудно убедиться, что кинетические кривые рис. 3 хорошо описываются уравнением мономолекулярной реакции

$$p_{CH_3COCH_3} = (p_{CH_3COCH_3})_\infty (1 - e^{-kt}) \qquad (8)$$

с той лишь разницей, что в качестве меры полной глубины превращения принимается не начальная концентрация какого-либо из исходных компонент, а количество конечного продукта реакции в конце процесса.

Константа скорости реакции

$$k = 2{,}4 \cdot 10^9 e^{-\frac{25000}{RT}} \text{ сек}^{-1}. \qquad (9)$$

Дальнейшие опыты показали, что мономолекулярный закон реакции сохраняется при изменении состава исходной смеси в широком интервале. Меняется при этом лишь глубина реакции, т. е. конечный выход ацетона $(p_{CH_3COCH_3})_\infty$. Если опыты проводятся при постоянной температуре, но с разными количествами исходных веществ и катализатора, то все

кинетические кривые совмещаются с одной при изменении масштаба для глубины превращения (рис. 4).

Наиболее простое объяснение мономолекулярного закона могло бы сводиться к следующему. В результате первой быстрой стадии образуется промежуточный продукт реакции, который затем (вторая стадия) медленно распадается по мономолекулярному закону с образованием ацетона. Эта схема требует, чтобы в начальный момент реакции значительная часть пропана и кислорода (соответствующая конечному выходу ацетона) превращалась в промежуточный продукт. На опыте, однако, не наблюдается глубокого превращения исходных веществ в начальных стадиях реакции.

В свете изложенных выше соображений можно было предположить, что масштаб реакции образования ацетона определяется начальной инициирующей стадией. В результате этой быстрой стадии образуется промежуточный продукт в сравнительно небольшой концентрации. Затем этот продукт распадается по мономолекулярному закону, индуцируя каждым актом распада цепную неразветвленную реакцию образования ацетона.

Если в результате начальной инициирующей реакции образуется J_0 молекул промежуточного продукта, то во второй стадии реакции распад продукта происходит в соответствии с уравнением

$$(J) = (J)_0\, e^{-kt}. \tag{10}$$

К моменту времени t успевает разложиться количество промежуточного катализатора, равное

$$(J)_0 - (J) = (J)_0\,(1 - e^{-kt}). \tag{11}$$

Поскольку каждый акт распада молекулы промежуточного катализатора индуцирует цепь реакций, приводящую к образованию ν молекул ацетона, то к этому же моменту образование ацетона протекает согласно уравнению

$$p_{CH_3COCH_3} = [(J)_0 - (J)]\,\nu = (J)_0\,\nu\,(1 - e^{-kt}), \tag{12}$$

т. е., согласно известному уже нам закону (8), где

$$(p_{CH_3COCH_3})_\infty = (J)_0\,\nu. \tag{13}$$

Вывод является строгим в предположении, что инициирующая реакция протекает практически мгновенно, и концентрация катализатора достигает своего предельного значения к началу процесса, т. е. вблизи $t = 0$. В дальнейшем мы покажем, что осуществление инициирующей реакции требует более или менее длительного времени. Следовательно, скорость образования ацетона имеет максимальное значение не при $t = 0$, а в момент времени, соответствующий концу инициирующей реакции, т. е. максимуму концентрации промежуточного продукта. Иными словами, в начальный момент реакции при точном анализе хода процесса должно наблюдаться явление автоускорения в образовании ацетона. Это начальное ускорение должно быть выражено тем более ярко, чем более длительной является инициирующая реакция. Кинетические кривые рис. 3 и 4 не обнаруживают начального ускорения, т. е. инициирующая реакция в рассматриваемых случаях протекает быстро.

В последующих опытах мы специально получили кинетические кривые различной формы — от кривой мономолекулярной реакции до кривых с различными начальными ускорениями. Для доказательства существо-

вания начальной инициирующей реакции удалось использовать свойство добавок конечного продукта ацетона подавлять процесс его образования в ходе реакции.

Опыты с добавками ацетона привели к открытию интересного факта: в смеси исходных веществ, катализатора и ацетона, присутствующего в достаточно больших количествах, процесс образования ацетона совершенно не идет. Реакция получения ацетона оказывается полностью подавленной. Добавки ацетона в количествах, превышающих это предельное количество, приводят к тому, что в продуктах реакции мы находим

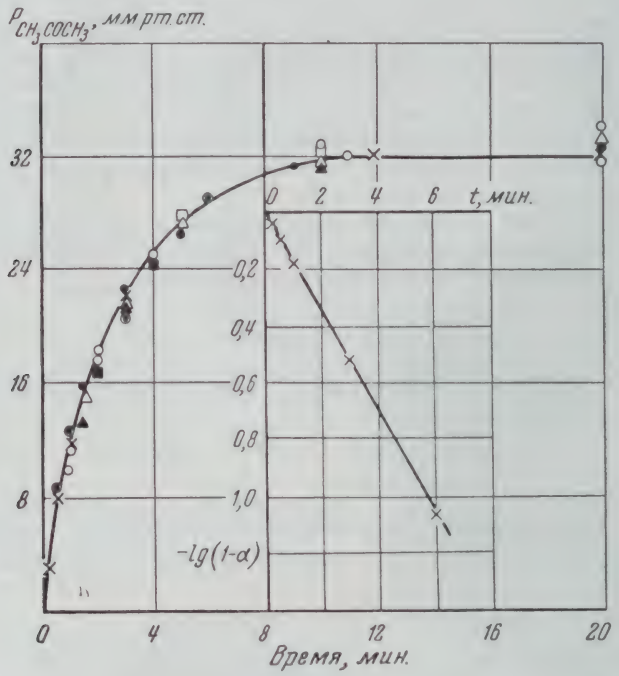


Рис. 4. Совмещение кинетических кривых образования ацетона, снятых при 201° для смесей с разным соотношением между C_3H_8, O_2 и HBr (различно обозначенные точки), с кинетической кривой, снятой для смеси 80 мм рт. ст. C_3H_8 + 80 мм рт. ст. O_2 + 17 мм рт. ст. HBr. На этом же рисунке кинетическая кривая представлена в координатах [lg (1 — α), t], где

$$\alpha = \frac{P_{CH_3COCH_3}}{(P_{CH_3COCH_3})_\infty}$$

только эти количества, а не бо́льшие (как было бы, если бы в системе шла реакция образования ацетона) и не меньшие (как было бы, если бы предельная концентрация ацетона была связана с каким-либо химическим равновесием в системе).

При добавках ацетона в количествах, меньших чем предельные, в системе проходит реакция образования дополнительных количеств ацетона, но в меньших масштабах, чем в смесях, не пассивированных добавками ацетона. Дополнительные количества ацетона получаются тем меньшими, чем больше добавка ацетона к исходной смеси.

Существенно, что кинетические кривые образования ацетона в смесях с добавками ацетона, так же как и в отсутствие добавок, хорошо описываются уравнением мономолекулярной реакции с одной и той же константой, но с разными глубинами реакции (рис. 5). Этот результат можно понять только так, что добавки ацетона влияют лишь на глубину инициирующей реакции, на количество промежуточного продукта, получающегося в результате этой реакции.

Таким образом, ацетон является весьма подходящим ингибитором для выявления существования начальной инициирующей реакции. Для этого нужно сравнить действие добавок ацетона в предельной концентрации в момент начала реакции и спустя некоторое непродолжительное время после начала реакции. В первом случае реакция образования ацетона должна быть полностью подавлена; во втором случае после прохождения инициирующей реакции добавка ацетона не должна оказывать никакого действия на процесс образования ацетона.

Эти опыты, выполненные в большом числе, отчетливо продемонстрировали наличие такого явления. Было представлено еще одно убедительное доказательство существования начальной инициирующей реакции, использующее свойство ацетона подавлять эту стадию.

Опыт заключался в следующем. При температуре 200° проводилась реакция в смеси 41 мм рт. ст. C_3H_8 + 41 мм рт. ст. O_2 + 17 мм рт. ст. HBr (рис. 6, кинетическая кривая *1* — черные точки). Спустя 15 сек. после начала реакции в сосуд вводилось дополнительное количество исходной смеси: 50 мм рт. ст. C_3H_8 + 50 мм рт. ст. O_2 (без HBr). При этом выходы ацетона (абсолютные) повышались в соответствии с кинетической кривой (рис. 6, *2*). Таким образом, при введении в систему дополнительных количеств исходных веществ проходила дополнительная инициирующая реакция.

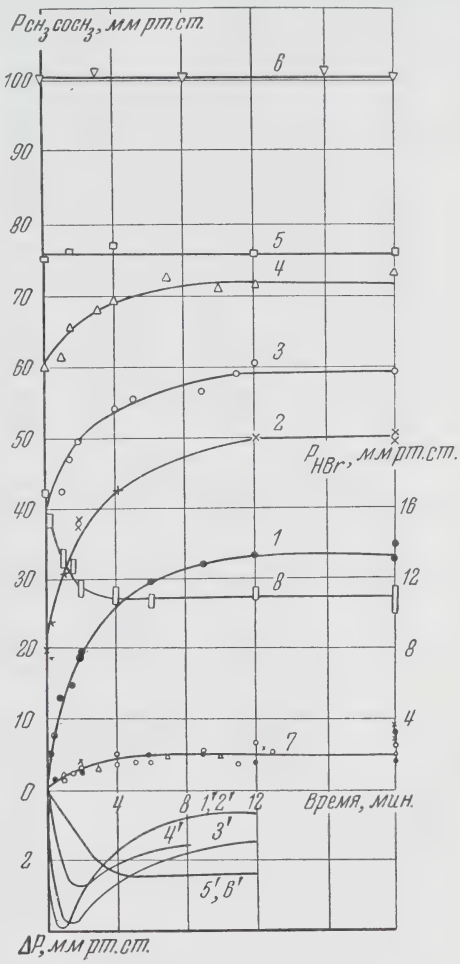


Рис. 5. Явление предельной концентрации ацетона при окислении пропана в присутствии HBr.

1 — кинетическая кривая образования ацетона в смеси 80 мм рт. ст. C_3H_8 + 80 мм рт. ст. O_2 + 17 мм рт. ст. HBr; *2* — то же с добавкой к исходной смеси 20 мм рт. ст. $(CH_3)_2CO$; *3* — то же с добавкой 40 мм рт. ст. $(CH_3)_2CO$; *4* — то же с добавкой 60 мм рт. ст. $(CH_3)_2CO$; *5* — то же с добавкой 75 мм рт. ст. $(CH_3)_2CO$ (предельная концентрация); *6* — то же с добавкой 100 мм рт. ст. $(CH_3)_2CO$ (концентрация выше предельной); *7* — кинетическая кривая образования кислот для условий 1—6; *8* — кинетика расходования для условий 1—6; *1'—6'* — кинетические кривые реакции, снятые по изменению давления для случаев 1—6

Затем опыт повторялся, но с той разницей, что на 15-й сек., перед введением в сосуд дополнительных количеств исходных веществ к реаги-

рующей смеси, добавлялось 75 мм ацетона (предельная концентрация по отношению к той смеси, которая будет образована после введения дополнительных ее количеств). Добавка ацетона должна была подавить дополнительную инициирующую реакцию. Это явление и было нами зарегистрировано.

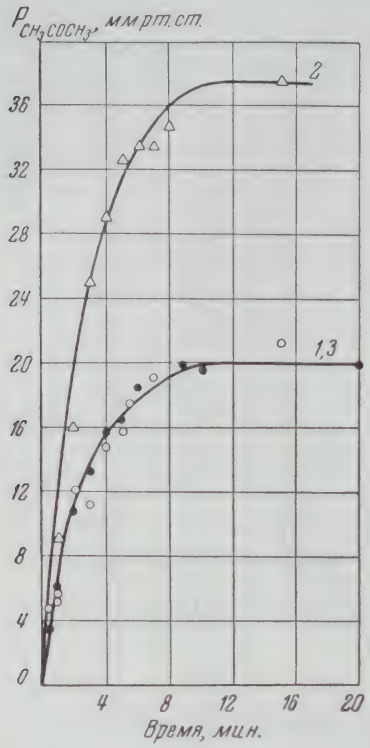


Рис. 6. Опыт для доказательства существования начальной инициирующей реакции, приводящей к образованию промежуточного продукта.

1 — кинетическая кривая образования ацетона в смеси 41 мм рт. ст. C_3H_8 + + 41 мм рт. ст. O_2 + 17 мм рт. ст. HBr; *3* — то же после введения на 15-й секунде 75 мм рт. ст. $(CH_3)_2CO$ + + 50 мм рт. ст. C_3H_8 + 50 мм рт. ст. O_2; *2* — кинетическая кривая образования ацетона в смеси 41 мм рт. ст. C_3H_8 + 41 мм Рт. ст. O_2 + 17 мм рт. ст. HBr после введения на 15-й секунде 50 мм рт. ст. C_3H_8 + 50 мм рт. ст. O_2 (без ацетона)

Кинетическая кривая в опыте с добавкой ацетона совпала с кинетической кривой рис. 6, *1* (светлые точки). Явление предельных концентраций ацетона может быть удобно использовано как кинетический метод для изучения кинетики начальной инициирующей реакции и промежуточного продукта. Введя добавку ацетона в предельной концентрации на разных стадиях инициирующей реакции и доводя реакцию до конца, можно установить кинетический закон образования промежуточного продукта в ходе инициирующей реакции. Некоторая разновидность этого приема позволяет также получить полную кинетическую кривую промежуточного продукта по всему ходу реакции (рис. 7).

Весьма наглядно выступают макроскопические стадии при изучении разогрева реагирующей смеси в ходе реакции по А. А. Ковальскому [7]. Реакция образования ацетона из пропана и кислорода сопровождается выделением 84,8 ккал/моль тепла. Можно было ожидать, что быстрая начальная инициирующая реакция также протекает с выделением тепла. Таким образом, можно было надеяться зарегистрировать при подходящих условиях существование двух режимов выделения тепла, соответствующих двум макроскопическим стадиям.

Действительно нам удалось зарегистрировать наличие на кривой разогрева реагирующей смеси наличие двух отчетливо выраженных максимумов (рис. 8). Первый из этих максимумов соответствует максимуму скорости инициирующей реакции, второй — максимальной скорости образования ацетона. Спад кривой разогрева после второго максимума замечательно точно соответствует закону

$$\Delta T_m \sim e^{-kt}, \tag{14}$$

отражая мономолекулярный закон разложения промежуточного продукта, образовавшегося в результате начальной инициирующей реакции. Снимая кривые разогрева при различных температурах, легко убедиться,

что скорость инициирующей реакции убывает при уменьшении температуры (рис. 9).

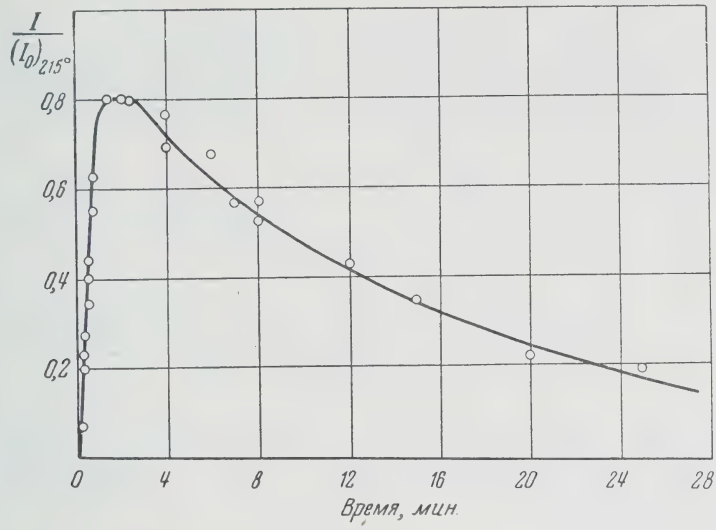


Рис. 7. Изменение концентрации промежуточного продукта J в ходе реакции окисления пропана в присутствии HBr при температуре 170°. Концентрация промежуточного продукта дана в относительных единицах $J/(J_0)_{215°}$. Кинетическая кривая после максимума построена по закону $\frac{J}{J_0} = e^{-kt}$, где $k_{170°} = 0{,}07$ мин.$^{-1}$ при отсчете времени от точки максимума. Точки — экспериментальные данные

Энергия активации инициирующей реакции, рассчитанная по значениям максимальных скоростей, весьма точно совпадает с найденной по кинетическим кривым образования промежуточного продукта, полученных кинетическим методом подавления реакции добавками ацетона.

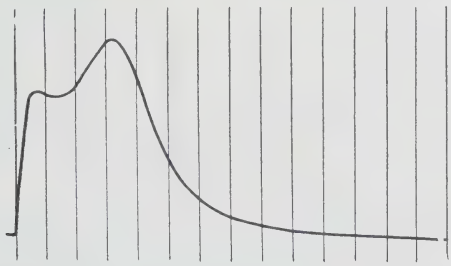


Рис. 8. Фоторегистрация разогрева реагирующей смеси C_3H_8, O_2 и HBr при 220°. Отметки времени (вертикальные прямые) даны через каждые 30 сек. Величина второго максимума разогрева равна 4,9°.

Применяя метод изучения разогрева реагирующей смеси, нам удалось подтвердить все полученные ранее нами количественные характери-

стики двух макроскопических стадий в механизме катализа и доказать определяющую роль начальной инициирующей стадии.

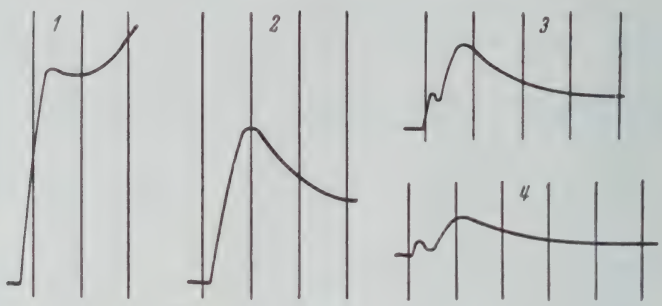


Рис. 9. Зависимость скорости инициирующей реакции (скорости выделения тепла) от температуры.

1 — 220°; *2* — 205°; *3* — 190°; *4* — 172°

Был доказан также гомогенно-гетерогенный характер инициирующей реакции и гомогенный характер второй стадии — цепной неразветвленной реакции образования конечного продукта, индуцированной распадом промежуточного вещества.

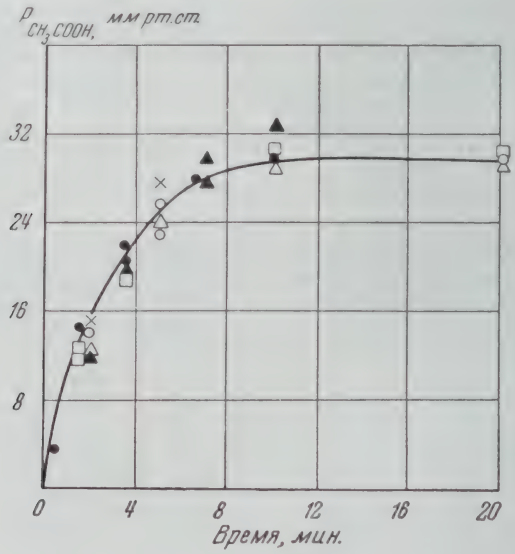


Рис. 10. Кинетическая кривая образования уксусной кислоты при окислении этана в присутствии HBr при 230° в смеси 80 мм C_2H_6 + 80 мм O_2 + 40 мм HBr. Различные точки соответствуют опытам с разными соотношениями между C_2H_6, O_2 и HBr в исходной смеси и совмещены с кинетической кривой простым изменением масштаба ординаты.

Совершенно аналогичные результаты были получены М. Ф. Седовой и автором при изучении катализа бромистым водородом в реакции окисления этана. В качестве главного продукта реакции при этом образуется уксусная кислота. При достаточно высоких температурах кине-

тика образования уксусной кислоты подчиняется уравнению мономолекулярной реакции (рис. 10)

$$p_{CH_3COOH} = (p_{CH_3COOH})_\infty \, (1 - e^{-kt}). \qquad (15)$$

При понижении температуры наблюдаются отклонения от мономолекулярного закона, связанные с затяжкой начальной инициирующей реакции.

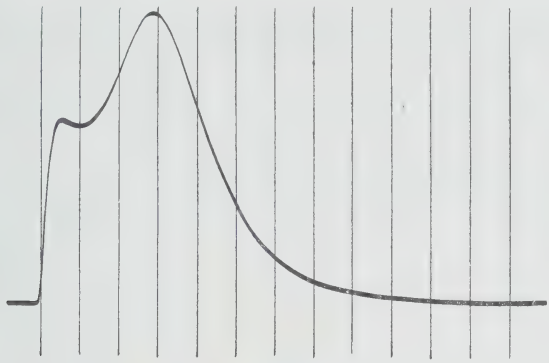


Рис 11. Фоторегистрация разогрева реагирующей смеси C_2H_6, O_2 и HBr при 266°. Отметки времени (вертикальные прямые) даны через каждые 30 сек.

Изучение разогрева реагирующей смеси по ходу реакции отчетливо демонстрирует и в этом случае наличие двух макроскопических стадий (рис. 11).

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СТАДИИ ПРИ КАТАЛИЗЕ ОКИСЛАМИ АЗОТА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Являются ли макроскопические стадии в гомогенном катализе спецификой катализа бромистым водородом или это общий механизм катализа? С целью ответа на этот вопрос З. К. Майзус и автор [8] исследовали с помощью метода разогрева реагирующей смеси окисление пропана, катализированное окислами азота. Каталитическое действие окислов азота в реакциях окисления углеводородов (метан, этан, этилен, пропан, бензол) известно давно [9]. Добавка небольших количеств окислов азота позволяет значительно снизить температуру проведения реакции, что способствует сохранению ценных кислородсодержащих продуктов окисления — перекисей, альдегидов, кетонов, спиртов.

Меняются при катализе также кинетические закономерности процесса [10]. Так же как и в случае катализа бромистым водородом, мы надеялись зарегистрировать в подходящих условиях наличие двух режимов тепловыделения, отвечающих наличию двух макроскопических стадий в механизме процесса. Естественно, что в тех случаях, когда реакция идет быстро (высокие температуры), кривые разогрева могут и не показать стадийности процесса. При этом получается суммарная для обеих стадий кривая скорости тепловыделения. При понижении температуры можно надеяться на более успешную регистрацию двух стадий вследствие разной зависимости скоростей этих стадий от температуры.

Допуская, что катализатор стимулирует в первую очередь начальную инициирующую реакцию, можно думать, что добавка катализатора при низкой температуре особенно благоприятна для регистрации двух режимов тепловыделения. Действительно, такого рода явления нам с большой отчетливостью удалось зарегистрировать при катализе добавками окислов азота реакций окисления пропана (состав исходной смеси: 150 мм рт. ст. C_3H_8 + 150 мм рт. ст. O_2 + 20 мм рт. ст. NO_2).

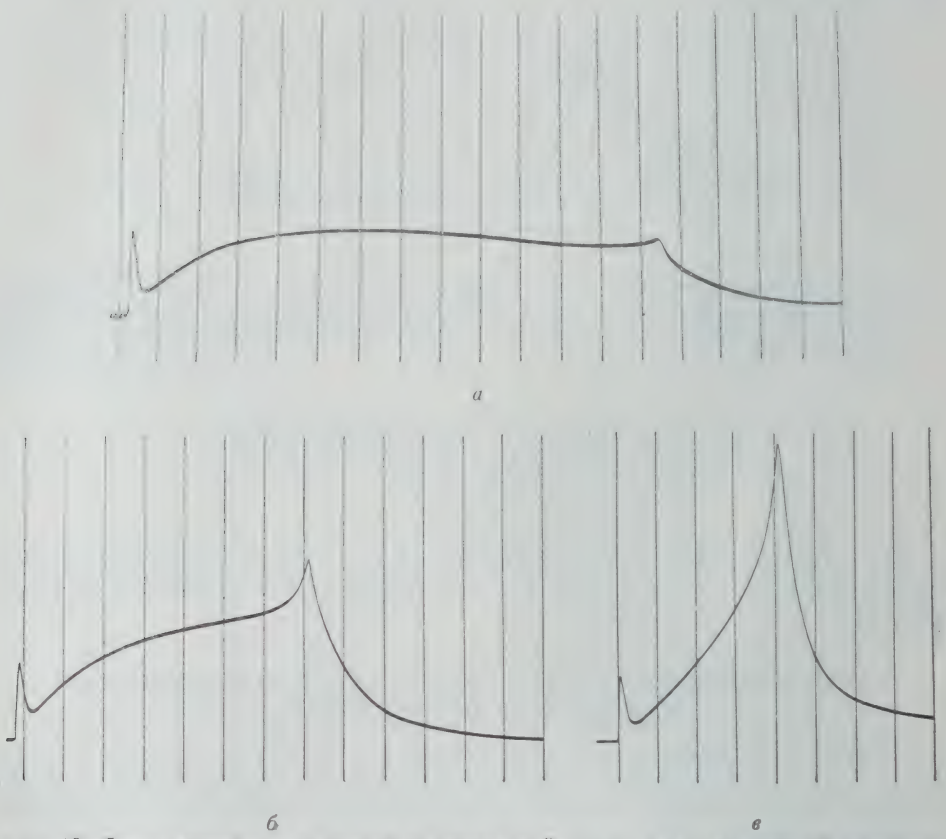


Рис. 12. Фоторегистрации разогрева реагирующей смеси, указывающие на существование двух режимов тепловыделения (двух макроскопических стадий в механизме катализа окислами азота реакции окисления пропана):

а) 319°; *б*) 324°; *в*) 333°.
Максимальный разогрев на фоторегистрации *в* равен 5,7°. Отметки времени (вертикальные прямые) даны через каждые 30 сек.

На рис. 12,*а* хорошо видно, как после острого пика в начале фоторегистрации, обусловленного релаксационными явлениями, регистрируется протекание в реагирующей системе сравнительно медленной, автокаталитического характера, реакции, связанной с выделением тепла. Скорость этой реакции достигает максимума и начинает спадать. Однако к этому моменту времени уже сказывается тепловыделение, связанное с развитием второй макроскопической стадии. На фоторегистрации наблюдается второй максимум скорости выделения тепла. После этого скорость реакции окисления убывает до конца реакции. При повышении температуры (рис. 12,*б*) скорости обеих макроскопических стадий возрастают. Попрежнему регистрируется два режима тепловыделения. Однако макси-

мум разогрева, соответствующий начальной стадии, уже не выявляется. Наконец, при дальнейшем повышении температуры (рис. 12,*в*) кривая тепловыделения, если ее рассматривать без сопоставления с рис. 12,*а* и 12,*б*, вообще не дает указаний на существование двух режимов тепловыделения. Именно такой результат и следовало ожидать.

Таким образом, в механизме гомогенного катализа окислами азота в цепных реакциях окисления углеводородов (пропан) наблюдаются две последовательные макроскопические стадии.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИЗИРОВАННОЙ ХЛОРОМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

В литературе упоминаются лишь немногочисленные данные по катализу окисления углеводородов добавками хлора [11,12].

При некатализированном окислении пропана в качестве продуктов окисления получаются альдегиды (ацетальдегид, формальдегид, акролеин), спирты, органические кислоты, перекиси (главным образом гидроперекись изопропила), а также продукты глубокого окисления (CO, CO_2 и вода). Добавка небольших количеств хлора (до 0,5%) приводит к заметному увеличению выходов продуктов окисления.

При подробном изучении катализа хлором в реакции окисления пропана К. Е. Кругляковой и автором был установлен ряд кинетических особенностей катализа. Эти особенности могут быть поняты также, исходя из представления о существовании начальной инициирующей реакции. На рис. 13 показаны кинетические кривые образования ацетальдегида и формальдегида при проведении реакции без катализатора и в присутствии хлора. Реакция проводилась в сосуде с насадкой из стеклянных шариков (гидроперекись изопропила в этом случае не образуется). Отчетливо видно, что добавка хлора заметно повысила выходы альдегидов. При этом нетрудно убедиться, что каждая из этих кинетических кривых описывается одним и тем же законом автокаталитической реакции

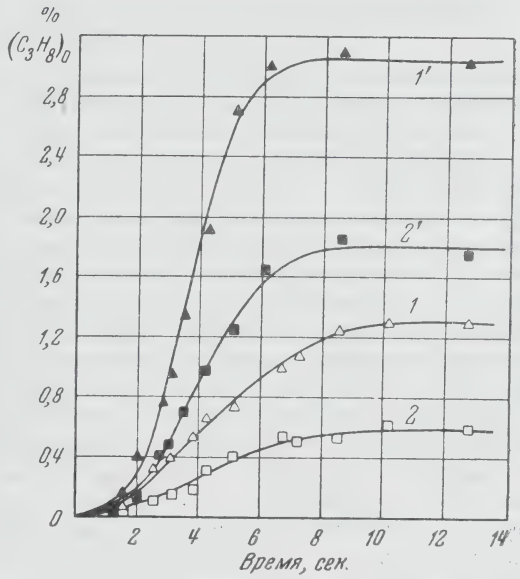


Рис. 13. Кинетические кривые образования продуктов реакции окисления эквимолекулярной смеси пропана с кислородом с добавкой 0,5% Cl_2 в струе, в сосуде из простого стекла, заполненном насадкой из стеклянных шариков диаметром 5 мм.

1 — формальдегида; *2* — ацетальдегида в некатализированной реакции; *1'* и *2'* — то же для катализированной реакции.

$$\eta_i = \eta_{i0} \frac{e^{(1+\eta_{i0})\tau} - 1}{1 + \eta_{i0} e^{(1+\eta_{i0})\tau}}, \qquad (16)$$

где знак i может быть заменен химическим символом интересующего нас продукта реакции. Все кинетические кривые рис. 13 могут быть совмещены с одной простым изменением масштаба ординаты. Уравнение (16) отличается от обычной формы записи кинетического уравнения автокаталитической реакции лишь тем, что масштаб реакции в нем задается не начальными концентрациями исходных веществ, а концентрацией i-го продукта в конце реакции ($\eta_i = \frac{x_i}{x_{i\infty}}$; $\eta_{i0} = \frac{x_{i0}}{x_{i\infty}}$; $\tau = \varphi x_{i\infty} t$). Иными словами, реакция на всем своем протяжении как бы «знает» конечную глубину, к которой она придет. Мы уже видели, что в случае катализа HBr аналогичный результат был просто объяснен и обоснован существованием начальной инициирующей реакции. Возможно, что и в данном случае масштаб реакции задается глубиной начальной инициирующей стадии.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Весьма интересные наблюдения по поводу участия катализатора лишь в начальном периоде окисления были сделаны в разное время для разнообразных реакций окисления в жидкой фазе.

Так, при окислении абиетиновой кислоты в присутствии абиетата кобальта было отмечено происходящее в начальный период окисления быстрое изменение валентного состояния кобальта. Раствор из розоватого, характерного для соединений двухвалентного кобальта, становился зеленовато-коричневым, характерным для соединений трехвалентного кобальта [13]. При окислении альдегидов, катализированном солями тяжелых металлов, М. Я. Каганом и Г. Д. Любарским [14] было замечено, что начало поглощения кислорода соответствует изменению валентного состояния металла.

Особенно четкий эффект был получен В. К. Цысковским и Н. А. Киселевой [15] при исследовании катализа нафтенатом марганца в реакции окисления керосиновых фракций нефти. Вначале отмечалось увеличение интенсивности окраски, а затем резкое осветление раствора. При этом катализатор попросту выпадал в осадок, и вскоре в субстрате не оставалось и следов катализатора. Между тем процесс окисления продолжал идти по новому режиму, характерному для катализированной реакции.

В том же году аналогичное явление было зарегистрировано другими авторами [16] при изучении катализированного стеаратом кобальта окисления н. октадекана $C_{18}H_{38}$. Весьма быстро после начала реакции розовая окраска раствора изменялась на глубокозеленую в результате образования иона Co^{3+}. Затем снова появлялась розовая окраска, и катализатор выпадал в осадок.

Изменение валентного состояния катализатора в начальный период реакции отмечалось также для катализированного добавками ацетата кобальта окисления триметилэтилена [17].

В последнее время в нашей лаборатории Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и автором был зарегистрирован ряд случаев подобного же рода. Было отчетливо показано, что при катализе лауриновокислым марганцем реакции окисления н. декана в жидкой фазе в начальный период окисления происходит переход марганца из двухвалентного состояния в состояние повышенной валентности. Раствор из бесцветного становится бурым.

Соединения марганца в этой повышенной валентности являются сильными окислителями, например практически мгновенно окисляют гидроксиламин, восстанавливаясь при этом до бесцветных соединений двухвалентного марганца. Однако вскоре интенсивность окраски начинает уменьшаться и, наконец, наблюдается выпадение бесцветного осадка. Весь цикл изменения валентного состояния катализатора занимает около 30 мин. при общей продолжительности процесса окисления н. декана (при температуре 140°) в несколько часов. Анализ показал, что осадок содержит весь введенный в систему марганец. Если осадок удалить из зоны реакции фильтрованием, то кинетические кривые образования карбонильных соединений, кислот, спиртов и эфиров остаются теми же самыми, как и в присутствии осадка катализатора.

При катализе стеаратом кобальта в реакции окисления циклогексана в жидкой фазе Е. Т. Денисов, И. В. Березин и автор также наблюдали быстрое изменение окраски раствора в начальный период окисления и выпадение катализатора в осадок.

Наличие двух макроскопических стадий (мономолекулярной вначале и автоускоряющейся при больших глубинах реакции) заметил Е. И. Шпитальский [18] при катализе цепной реакции разложения H_2O_2. Не исключена возможность, что различные эффекты последействия света в фотохимических процессах, отмеченные для реакций окисления, полимеризации и других в жидкой, а также в газовой фазах, связаны с начальными инициирующими стадиями [19—22].

Таким образом, при катализе жидкофазных реакций окисления участие катализатора лишь в начальном периоде процесса проявляется в особенно отчетливых формах. В то же время интерпретация результатов в этом случае не проста. Дело в том, что для реакций, протекающих в жидкой фазе, повидимому, типичны квадратичный обрыв цепи и вырожденные разветвления, и проведенный нами количественный анализ действия ингибиторов требует существенной корректировки. Это означает, например, что к результатам, полученным при применении метода зондирования реакции добавками ингибиторов, следует относиться с известной осторожностью.

О ПРИРОДЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ВЫХОДОВ ПРОДУКТОВ В ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Представление о макроскопических стадиях и особой, определяющей, роли начального периода позволяет нам высказать новую точку зрения по вопросу о природе предельных выходов продуктов в некоторых цепных реакциях. В самом деле, почему так распространены факты прекращения образования тех или иных продуктов реакции задолго до того, как израсходованы исходные вещества? Эти предельные выходы не могут быть объяснены термодинамическими соотношениями, так как обратные реакции в рассматриваемых условиях, как правило, практически не идут. Весьма часто нельзя объяснить эти предельные выходы конкуренцией двух процессов — процесса образования некоторого продукта и процесса его расходования. Так, например, обстояло дело с предельными выходами ацетона при окислении пропана в присутствии HBr или с выходами уксусной кислоты при окислении этана в присутствии того же катализатора. Естественно, что ацетон и уксусная кислота в условиях рассматриваемых опытов ни в каких последующих превращениях практически не участвуют. Своеобразные предельные явления были отмечены нами также при окислении альдегидов [23].

Наконец, на многих примерах мы отметили существование еще одной разновидности предельных явлений. Весьма часто реакция окисления заканчивается, когда израсходовано около половины исходного горючего (40—60%). По нашему мнению, все эти предельные явления для того или иного направления реакции могут быть связаны с начальными инициирующими стадиями, определяются масштабами этих начальных стадий. Кроме того, мы допускаем существование кроме последовательных макроскопических стадий также и параллельных стадий (направлений), считая, что для каждого из параллельных направлений существует своя начальная инициирующая стадия.

Наилучшей иллюстрацией сказанного могут служить два направления реакции при окислении пропана в присутствии HBr. Одно из них — окисление пропана в ацетон, как уже указывалось, подавляется добавками ацетона; при этом другое — образование броморганических соединений (а также органических кислот) — происходит в полном масштабе. Налицо два параллельных независимых направления. Для первого из них доказано наличие начальной инициирующей стадии, определяющей глубину окисления пропана в ацетон.

Аналогичное явление наблюдалось в цитированной выше работе по окислению альдегидов [23]. В этом случае наблюдалось прекращение окисления альдегида кислородом (несмотря на наличие в системе обоих этих веществ), и начиналась реакция окисления альдегида промежуточной гидроперекисью. Число примеров подобного рода сейчас можно умножить. Выдвинутая нами точка зрения намечает лишь самый общий путь для объяснения всех этих явлений. Конечно, картина явлений предельных выходов далеко не так проста. Уже сейчас можно назвать многие усложняющие обстоятельства. Непонятен хотя бы факт существования кроме пределов для каждого из направлений еще суммарного 50%-ного предела для израсходования горючего.

Повидимому, развитие точки зрения о начальных инициирующих стадиях может помочь, хотя бы в общих чертах, разобраться в этом важном вопросе.

О НОВЫХ ПРИЕМАХ ПРОВЕДЕНИЯ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ В СВЯЗИ С СУЩЕСТВОВАНИЕМ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СТАДИЙ

Представление о существовании макроскопических стадий и особой роли начального периода побуждает нас поднять вопрос о развитии новых рациональных приемов проведения цепных химических реакций. Повидимому, следует считать неправильным самоограничением стремление проводить многие сложные реакции при строго заданных с самого начала условиях давления, температуры, состава смеси и т. п. Само собой разумеется, что разные макроскопические стадии будут по-разному относиться к заданным условиям. Совсем не обязательно, чтобы условия, благоприятные для осуществления начальных инициирующих стадий, были бы оптимальными и для последующих стадий, индуцированных начальной.

Это означает, что при рациональном осуществлении сложной реакции следует изменять условия ведения процесса по ходу реакции (изменять температуру, состав смеси, вводить катализаторы и т. п.). По всей вероятности, именно на этом пути следует ожидать успеха в решении основной задачи химической кинетики — создания приемов управления химическим процессом.

В наших работах мы широко пользовались приемом введения различных добавок не только в исходную смесь, но в уже реагирующую смесь. Многие новые явления были охарактеризованы с помощью этих приемов. Однако вряд ли следует ограничиваться этим приемом лишь как способом исследования механизма. Очевидно, что он более перспективен как путь воздействия на химический процесс.

В научной литературе можно было встретить примеры, когда химическую реакцию пытались проводить в условиях, изменяющихся во времени, например при переменной температуре. Математическое рассмотрение задачи в этих случаях оказывалось довольно сложным, а практическая ценность таких рассмотрений была невелика. Когда в данном докладе говорится об изменении температуры на разных стадиях превращения, то речь идет не о выборе более или менее произвольного закона изменения температуры по ходу реакции, а о выборе рациональных температурных режимов для оптимального развития той или иной стадии.

Приведем лишь два примера, иллюстрирующих эту мысль, основываясь на собственных экспериментальных данных, уже опубликованных в научных журналах.

Окисление ацетальдегида легко приводит к возникновению холодного пламени. В условиях наших опытов холодное пламя наблюдалось при 220°. По иному обстояло дело, если первая стадия реакции (окисление альдегида кислородом) проводилось при более низкой температуре, например при 170°, а затем делалась попытка воспламенить сильно измененную смесь повышением температуры. При этом, несмотря на наличие в системе больших количеств взрывчатой промежуточной гидроперекиси ацетила, а также исходных ацетальдегида и кислорода, смесь могла быть воспламенена лишь при 260°. При более низких температурах вторая стадия реакции (окисление альдегида перекисью) могла быть проведена с бо́льшими скоростями, но без взрыва. Если теперь после прохождения первой стадии реакции реагирующая смесь охлаждалась до температуры, близкой к комнатной («закалка»), а затем в этой смеси повторно проводилась реакция, то уже при небольшом нагревании (до 145°) наблюдался тепловой взрыв реагирующей смеси. Постепенное нагревание реагирующей смеси после «закалки» позволяло «пройти» эту «опасную» температуру и возобновить обычный режим медленного окисления при исходной температуре. Таким образом, изменения, происшедшие в реагирующей системе при охлаждении, являются обратимыми. Мы теперь знаем, что эти новые свойства смеси являются следствием изменений, происходящих в молекулах промежуточных гидроперекисей под влиянием внутримолекулярных водородных связей, возникающих в молекулах гидроперекиси при охлаждении [24].

Точно таким же образом при окислении пропана в присутствии HBr мы меняли температурный режим реакции после прохождения начальной инициирующей реакции. Это давало нам возможность за счет увеличения длины цепи второй стадии реакции при повышении температуры получить большой выход конечного продукта при использовании одной и той же концентрации промежуточного продукта. В этих опытах прохождение новой, инициирующей реакции (которая идет глубоко при повышении температуры) было запрещено добавкой предельных концентраций ацетона перед осуществлением процедуры повышения температуры, и т. п.

Некоторые результаты, связанные с применением приема повторного проведения реакции в реагирующих смесях, подвергавшихся охлаждению, уже были описаны нами в литературе [25].

Естественно, нет возможности изложить здесь сколько-нибудь полную программу рациональных приемов проведения цепных реакций, вытекающих из представления о существовании макроскопических стадий. В то же время эта программа довольно очевидна. Для каждого конкретного цепного химического процесса могут быть предложены разнообразные приемы его осуществления, обусловленные специфическими особенностями реакции. Таким образом, нам кажется, что представление о макроскопических стадиях и особой роли начального периода цепных реакций не только расширяет наши сведения о механизме цепных реакций некоторых классов, но уже сейчас позволяет понять многие новые, своеобразные и важные явления. Кроме того, это представление дает возможность наметить пути подхода к решению задач управления конкретными химическими процессами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль. Журн. физ. химии, **14**, 863 (1940).
2. А. И. Динцес, Д. А. Квятковский, А. Д. Степухович, А. В. Фрост. Журн. общ. химии, **7**, 1754 (1937).
3. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **95**, 603 (1954).
4. F. F. Rust, W. E. Vaughan. Ind. Eng. Chem., **41**, 2595 (1949).
5. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **87**, 241, 437, 801 (1952).
6. З. К. Майзус, А. М. Маркевич, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **89**, 1049 (1953).
7. М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский. Журн. физ. химии, **20**, 1325 (1946).
8. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **95**, 1009 (1954).
9. C. H. Bibb, H. I. Lucas. Ind. Eng. Chem., **21**, 633 (1929); **24**, 11 (1932); W. A. Bone, S. G. Hill. Proc. Roy. Soc., A **129**, 434 (1930); A **143**, 16 (1935).
10. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **83**, 717 (1952).
11. F. J. Carman. Амер. патент 697105, 1 Jan. 1929; W. Brenschede, H. I. Schumacher. Z. phys. Chem. A **177**, 245 (1936); А. П. Крешков. Журн. общ. химии, **10**, 1605 (1940).
12. Н. И. Землянский. О. А. Приб, М. Я. Шарыпкина. Журн. общ. химии, **22**, 1770 (1952).
13. G. Dupont, J. Allard. C. r., **198**, 1419 (1930).
14. М. Я. Каган, Г. Д. Любарский. Журн. физ. химии, **6**, 551 (1935).
15. В. К. Цысковский, Н. А. Киселева. Журн. прикл. химии, **23**, 1001 (1950).
16. J. P. Wibaut, A. Strong. Koninklijke Nederlandske Akademie van Wetenschappen, Proccedings **14** B, 102 (1951).
17. C. E. H. Bawn, A. A. Pennington, C. F. H. Tipper. Disc. Far. Soc., **10**, 282 (1951).
18. Е. И. Шпитальский. ЖРФХО, **42**, 1085 (1910).
19. Ch. Moreu, Ch. Dufraise, G. Berchet. Bull. Soc. Chim., (4), **43**, 942 (1928).
20. А. Н. Праведников. Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1953.
21. C. Bamford, M. Dewar. Proc. Roy. Soc., A **197**, **356** (1949).
22. M. Markay, H. Melville. Trans. Far. Soc., **46**, 63 (1950).
23. Н. М. Эмануэль. Кинетика окисления альдегидов в газовой фазе. В сб. «Кинетика цепных реакций окисления». М., Изд-во АН СССР, 1950.
24. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль. Водородная связь в кинетике химических реакций. Наст. сборник, стр. 106.
25. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **59**, 1137 (1948).

С. С. ВАСИЛЬЕВ

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Теория цепных реакций имеет обширную литературу. В этой литературе много противоречивых высказываний и неясностей. Такое положение дела в значительной степени обусловливается тем, что до последнего времени решение задач теории цепных реакций выполнялось приближенными методами, допускающими разноречие как в самой постановке вопроса, так и в интерпретации получаемых результатов.

В ранее опубликованных сообщениях мы подвергли критическому анализу методы, предлагавшиеся до сих пор для теоретического исследования цепных реакций [1—3] и произвели строгое интегрирование системы дифференциальных уравнений кинетики цепных реакций для начальных промежутков времени, когда еще можно пренебречь убылью концентраций исходных веществ [4, 5]. Было также показано, что полученные кинетические соотношения не содержат какого-либо противоречия, так как оказывается возможным получить исходные дифференциальные уравнения путем дифференцирования конечных формул [4].

Естественно поэтому думать, что найденные общие соотношения являются основными уравнениями кинетики цепных реакций.

Стремясь к получению наиболее общих результатов, в указанных работах [4, 5] мы опустили некоторые промежуточные рассуждения и выкладки. В настоящем докладе, ставя своею целью возможно большую наглядность изложения, мы считаем целесообразным привести в последовательном порядке основной ход рассуждений, при помощи которых могут быть найдены общие интегралы кинетики цепных реакций, и иллюстрировать эти рассуждения примером какого-либо случая цепной реакции.

В качестве такого примера мы избираем реакцию цепного окисления метана и допускаем, что элементарные процессы этой реакции осуществляются в соответствии со схемой Семенова — Нориша ([6], стр. 191).

Это значит, что за активные частицы мы принимаем радикал CH_2, формальдегид HCOH и атом кислорода O. Будем называть их активными частицами «первого», «второго» и «третьего» сорта, и концентрацию их будем обозначать через n_1, n_2, n_3, в общем виде через n_i или n_j. Для общности первоначально допускаем, что каждая из этих частиц может образоваться за счет какого-либо «спонтанного» процесса, не зависимого от развития цепной реакции, например под влиянием термической активации внешнего излучения или нецепной химической реакции.

Скорость появления указанных активных частиц в силу таких «спонтанных» процессов обозначим через u_{01}, u_{02}, u_{03}, в общем виде через u_{0i} или u_{0j}. Ход самой цепной реакции изображается так:

$$CH_2 + O_2 \rightarrow HCOH + O; \qquad \{I\}$$

$$HCOH + O_2 \rightarrow HCOOH + O; \qquad \{II\}$$

$$O + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_2. \qquad \{III\}$$

Истинные кинетические константы второго порядка, определяющие реагирование активных частиц по уравнениям {I}, {II}, {III}, обозначим через k_{I}^{*}, k_{II}^{*}, k_{III}^{*}. Для краткости написания формул введем условно кинетические константы первого порядка, положив

$$k_{I} = k_{I}^{*}(O_2); \; k_{II} = k_{II}^{*}(O_2); \; k_{III} = k_{III}^{*}(CH_4), \qquad (1)$$

где (O_2) и (CH_4) — концентрации кислорода и метана.

Пусть, наконец, каждая из активных частиц диффундирует к стенке и здесь тем или иным образом извлекается из общего хода процесса. Для радикалов и атомов таким процессом, уничтожающим активные частицы на стенке, будет процесс рекомбинации. Для молекул формальдегида, для общности, допускаем, что на стенке имеется какой-то адсорбент, поглощающий это соединение. Обозначим через $\mathscr{D}_1$, $\mathscr{D}_2$, $\mathscr{D}_3$ коэффициенты диффузии указанных частиц первого, второго и третьего сорта. Через Δ обозначим оператор Лапласа. Тогда изменение концентрации активных частиц вследствие процесса диффузии выразится членом $\mathscr{D}_i \Delta n_i$. Рассматривая уравнения {I}, {II}, {III} и (1) и принимая во внимание определение величин u_{0i} и $\mathscr{D}_i \Delta n_i$, дифференциальные кинетические уравнения, описывающие изменение концентраций активных частиц в ходе реакции окисления метана во времени, напишем в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t} &= u_{01} - k_{I} n_1 + k_{III} n_3 + \mathscr{D}_1 \Delta n_1; \\ \frac{\partial n_2}{\partial t} &= u_{02} + k_{I} n_1 - k_{II} n_2 + \mathscr{D}_2 \Delta n_2; \\ \frac{\partial n_3}{\partial t} &= u_{03} + k_{I} n_1 + k_{II} n_2 - k_{III} n_3 + \mathscr{D}_3 \Delta n_3. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Для общего случая, когда число активных частиц равно k, получаем аналогичные соотношения, которые в общем виде имеются в книге Н. С. Акулова [7] (стр. 158)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial t} &= u_{0i} + \sum_j a_{ij} n_j + \mathscr{D}_i \Delta n_i, \\ & i, j = 1, 2 \ldots k. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

где $\sum\limits_j$ означает суммирование по всем индексам j. Индексы i, j означают номера активных частиц. Для рассматриваемого частного случая, которому соответствует система уравнений (2), коэффициенты a_{ij} имеют следующие значения:

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= -k_{I}, & a_{12} &= 0, & a_{13} &= k_{III}, \\ a_{21} &= k_{I}, & a_{22} &= -k_{II}, & a_{23} &= 0, \\ a_{31} &= k_{I}, & a_{32} &= k_{II}, & a_{33} &= -k_{III}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Система уравнений, близкая к системе (3), имеется и в статье Н. Н. Семенова ([6], стр. 197), но последний ограничился лишь ее приближенным интегрированием.

Н. С. Акулов рассматривал интегрирование системы (3) лишь для условий, когда величинами u_{0i} можно пренебречь. В этом случае самые начальные стадии развития цепной реакции ускользают от контроля.

Мы рассмотрим интегрирование системы (3) без указанных упрощений и ограничений в общем виде. Промежуток времени, в течение которого будут справедливы приводимые ниже рассуждения, будет распространяться от $t=0$ до тех пор, пока концентрации исходных веществ—в рассматриваемом случае метана и кислорода— могут считаться практически постоянными. Для изотермических условий это позволяет считать условные константы, определяемые равенствами (1) и (2), постоянными величинами.

Система уравнений (2) является системой неоднородной. Согласно существующим правилам [8], ее интеграция должна быть начата с того, что с неоднородной системой сопоставляется система однородная. Эту систему получим из (3) путем откидывания членов u_{0i}. Получаем

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_j a_{ij} n_j + \mathscr{D}_i \Delta n_i, \\ i,\ j = 1,2\ldots k. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Ищем прежде всего частное решение системы (5). Для этого полагаем

$$\left.\begin{aligned} n_i = \beta_{i,p} \psi_p e^{\varphi_p t}, \\ i,\ j = 1,2\ldots k;\ p = 1,2\ldots\infty. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Здесь ψ_p — собственная функция оператора Лапласа, определяющая распределение активных частиц по пространству и удовлетворяющая основному операторному соотношению

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi_p = \lambda_p \psi_p, \\ p = 1,2\ldots\infty, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

где λ_p — собственное число оператора Лапласа. Чисел λ_p и функций ψ_p может быть сколь угодно много в соответствии с индексами p. На практике используют, конечно, ограниченное число этих чисел и функций.

Проще всего видеть значение соотношения (7) на каком-либо конкретном примере. Представим себе, например, что реакция протекает в плоско-параллельном сосуде, линейные размеры которого, определяющие площадь квадратных стенок, велики по сравнению с расстоянием между стенками, равным ρ. Пусть r — расстояние от центральной плоскости сосуда до плоскости, параллельной стенке, находящейся от центральной плоскости на расстоянии $r \leqslant \rho$. Тогда оператор Лапласа имеет весьма простой вид

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2}. \tag{8}$$

Как сказано выше, допускаем, что активные частицы диффундируют к стенкам реакционного сосуда, около которых их концентрация стремится к нулю. Это равносильно условиям

$$r = 0,\ \psi_p = 1;\ r = \rho,\ \psi_p = 0. \tag{9}$$

Функции ψ_p, удовлетворяющие соотношениям (7), (8), (9), имеют вид

$$\psi_p = \cos l_p \cdot r = \cos \frac{\pi}{2}(2p-1)\frac{r}{\rho}. \tag{10}$$

Подставляя (10) в (7), видим, что

$$\lambda_p = -l_p^2 = -\frac{\pi^2}{4}\frac{(2p-1)^2}{\rho^2}. \tag{11}$$

Теперь, приняв во внимание соотношения (7), (8), подставляем значения n_i, определенные равенством (6), в систему (5). После сокращения на общий множитель и перенесения всех членов в одну сторону получаем систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} &(a_{ii} - \varphi_p + \lambda_p \mathscr{D}_i)\,\beta_{i,p} + \sum_j{}' a_{ij}\beta_{j,p} = 0, \\ &i, j = 1, 2 \ldots k;\ p = 1, 2 \ldots \infty. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Здесь знак $\sum\limits_j{}'$ означает суммирование по всем индексам $j \neq i$. Для рассматриваемого частного случая цепной реакции, протекающей при участии трех сортов активных частиц, уравнения (12) запишутся так:

$$\left.\begin{aligned} &(a_{11} - \varphi_p + \lambda_p \mathscr{D}_1)\,\beta_{1,p} + a_{12}\beta_{2,p} + a_{13}\beta_{3,p} = 0; \\ &a_{21}\beta_{1,p} + (a_{22} - \varphi_p + \lambda_p \mathscr{D}_2)\,\beta_{2,p} + a_{23}\beta_{3,p} = 0; \\ &a_{31}\beta_{1,p} + a_{32}\beta_{2,p} + (a_{33} - \varphi_p + \lambda_p \mathscr{D}_3)\,\beta_{3,p} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Детерминант системы уравнений (12) обозначим через A_p. Условием разрешимости этой системы является условие

$$A_p = 0 \tag{14}$$

Раскрывая это равенство, получим уравнение степени k относительно φ. Корни этого уравнения обозначим через $\varphi_p^{(m)}$, где $m = 1, 2 \ldots k$.

Очевидно, что каждый из этих корней будет соответствовать равенству (6), образуя одно из частных решений системы (5). Тогда вместо (6) можем написать

$$\left.\begin{aligned} &n_i = \beta_{i,p}^{(m)}\,\psi_p\, e^{\varphi_p^{(m)} t}, \\ &i, j = 1, 2 \ldots k;\ m = 1, 2 \ldots k;\ p = 1, 2 \ldots \infty. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Вместо системы уравнений (12) получим теперь для каждого из возможных значений индекса p системы равенств

$$\left.\begin{aligned} &(a_{ii} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_i)\,\beta_{i,p}^{(m)} + \sum_j{}' a_{ij}\beta_{j,p}^{(m)} = 0 \\ &i, j = 1, 2 \ldots k;\ m = 1, 2 \ldots k;\ p = 1, 2 \ldots \infty. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Например, для случая протекания реакции через 3 активные частицы уравнения (16) в развернутом виде будут иметь вид

$$\left.\begin{aligned} &(a_{11} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_1)\,\beta_{1,p}^{(m)} + a_{12}\beta_{2,p}^{(m)} + a_{13}\beta_{3,p}^{(m)} = 0; \\ &a_{21}\beta_{1,p}^{(m)} + (a_{22} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_2)\,\beta_{2,p}^{(m)} + a_{23}\beta_{3,p}^{(m)} = 0; \\ &a_{31}\beta_{1,p}^{(m)} + a_{32}\beta_{2,p}^{(m)} + (a_{33} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_3)\,\beta_{3,p}^{(m)} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Вместо равенства (14) теперь будем иметь

$$A_p^{(m)} = 0. \tag{18}$$

Миноры детерминанта $A_p^{(m)}$, соответствующие члену этого детерминанта, стоящему в строке i и в столбце j, будем обозначать через $A_{ij,\,p}^{(m)}$.

Для дальнейшего необходимо выразить коэффициенты $\beta_{j,\,p}^{(m)}$ через какой-либо из этих коэффициентов. Мы избираем коэффициент $\beta_{1,\,p}^{(m)}$. Из системы (17) легко видеть, что, например, отношение $\beta_{2,\,p}^{(m)}$ к $\beta_{1,\,p}^{(m)}$, которое обозначим через $\gamma_{21,\,p}^{(m)}$, будет равно

$$\frac{\beta_{2,\,p}^{(m)}}{\beta_{1,\,p}^{(m)}} = \frac{\begin{vmatrix} a_{11} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_1 & a_{13} \\ a_{21} & a_{23} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_2 & a_{23} \end{vmatrix}} = \frac{A_{32,\,p}^{(m)}}{A_{31,\,p}^{(m)}} = \gamma_{21,\,p}^{(m)}. \tag{19}$$

Подобным образом найдем, что в общем случае соотношение $\frac{\beta_{j,\,p}^{(m)}}{\beta_{1,\,p}^{(m)}}$ может быть выражено так:

$$\frac{\beta_{j,\,p}^{(m)}}{\beta_{1,\,p}^{(m)}} = \frac{A_{ij,\,p}^{(m)}}{A_{i1,\,p}^{(m)}} = \gamma_{j1,\,p}^{(m)}, \tag{20}$$

где i может быть $= 1, 2 \ldots k$.

Общий интеграл системы дифференциальных уравнений (3) представим в виде суммы частных решений

$$\left.\begin{aligned} n_i &= \sum_m \sum_p C_p^{(m)} \beta_{i,\,p}^{(m)} \psi_p e^{\varphi_p^{(m)} t}, \\ i,\, j &= 1, 2 \ldots, k;\ m = 1, 2 \ldots k;\ p = 1, 2 \ldots g. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Чем больше число g, по которому производится суммирование частных решений, тем точнее конечный результат расчета.

Для однородной системы (5) коэффициенты C_p — постоянные величины; для неоднородной системы (3) эти коэффициенты должны уже рассматриваться как функции времени.

Для нахождения этих коэффициентов поступаем следующим образом.

Подставляем значения n_i из (21) в систему равенств (3). Получаем систему равенств

$$\left.\begin{aligned} &\sum_m \sum_p C_p^{(m)} \psi_p e^{\varphi_p^{(m)} t} \left[(a_{ii} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_i) \beta_{i,\,p}^{(m)} + \sum_j{}' a_{ij} \beta_{j,\,p}^{(m)} \right] + \\ &\quad + u_{0i} - \sum_m \sum_p \beta_{i,\,p}^{(m)} \psi_p e^{\varphi_p^{(m)} t} \frac{\partial C_p^{(m)}}{\partial t} = 0, \\ &i,\, j = 1, 2 \ldots k;\ m = 1, 2 \ldots k;\ p = 1, 2 \ldots g. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Мы видим, что в равенства (22) входят члены, выраженные равенствами (16). Поэтому из (16) и (22) получаем

$$\left.\begin{aligned} &\sum_m \sum_p \beta_{i,p}^{(m)} \psi_p e^{\varphi_p^{(m)} t} \frac{\partial C_p^{(m)}}{\partial t} = u_{0i}, \\ &i, j = 1,2 \ldots k;\ m = 1, 2 \ldots k;\ p = 1,2 \ldots g. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Функции ψ_p нормированы и обладают свойством ортогональности, т. е. для них справедливы соотношения

$$\left.\int \psi_p \psi_q \, dv = \begin{matrix} 1, \text{ если } p = q, \\ 0, \text{ если } p \neq q, \end{matrix}\right\} \tag{24}$$

где dv — элемент объема.

Множим каждое из равенств (23) на ψ_p и интегрируем по всему объему. Тогда получим

$$\left.\begin{aligned} &\sum_m \beta_{i,p}^{(m)} e^{\varphi_p^{(m)} t} \frac{\partial C_p^{(m)}}{\partial t} = \frac{\int u_{0i} \psi_p \, dv}{\int \psi_p^2 \, dv} = u_{0i,p} \\ &i, j = 1,2 \ldots k;\ m = 1,2 \ldots k;\ p = 1,2 \ldots g. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Величины $u_{0i,p}$ выражают математическое ожидание скорости зарождения активных частиц в единице объема в силу какого-либо спонтанного процесса.

Рассмотрим опять частный случай протекания цепной реакции при участии трех сортов активных частиц. Тогда для каждого из возможных значений индекса p из (25) получим систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} &\beta_{1,p}^{(1)} e^{\varphi_p^{(1)} t} \frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial t} + \beta_{1,p}^{(2)} e^{\varphi_p^{(2)} t} \frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial t} + \beta_{1,p}^{(3)} e^{\varphi_p^{(3)} t} \frac{\partial C_p^{(3)}}{\partial t} = u_{01,p}; \\ &\beta_{2,p}^{(1)} e^{\varphi_p^{(1)} t} \frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial t} + \beta_{2,p}^{(2)} e^{\varphi_p^{(2)} t} \frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial t} + \beta_{2,p}^{(3)} e^{\varphi_p^{(3)} t} \frac{\partial C_p^{(3)}}{\partial t} = u_{02,p}; \\ &\beta_{3,p}^{(1)} e^{\varphi_p^{(1)} t} \frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial t} + \beta_{3,p}^{(2)} e^{\varphi_p^{(2)} t} \frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial t} + \beta_{3,p}^{(3)} e^{\varphi_p^{(3)}} \frac{\partial C_p^{(3)}}{\partial t} = u_{03,p}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Отсюда нетрудно определить величины $\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial t}$, $\frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial t}$, $\frac{\partial C_p^{(3)}}{\partial t}$. При этом обнаруживается значение введенных ранее отношений $\gamma_{j1,p}^{(m)}$, которые даны равенствами (20).

Вычислим, для примера, $\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial t}$. Из (26) и (20) получим

$$\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial t} = \frac{1}{\beta_{1,p}^{(1)} e^{\varphi_p^{(1)} t}} \frac{\begin{vmatrix} u_{01,p} & 1 & 1 \\ u_{02,p} & \gamma_{21,p}^{(2)} & \gamma_{21,p}^{(3)} \\ u_{03,p} & \gamma_{31,p}^{(2)} & \gamma_{31,p}^{(3)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \gamma_{21,p}^{(1)} & \gamma_{21,p}^{(2)} & \gamma_{21,p}^{(3)} \\ \gamma_{31,p}^{(1)} & \gamma_{31,p}^{(2)} & \gamma_{31,p}^{(3)} \end{vmatrix}}. \tag{27}$$

Как видно, целесообразно ввести вспомогательный детерминант Γ_p, который будет равен

$$\Gamma_p = \begin{vmatrix} \gamma^{(1)}_{11,\,p} & \gamma^{(2)}_{11,\,p} & \cdots & \gamma^{(k)}_{11,\,p} \\ \gamma^{(1)}_{21,\,p} & \gamma^{(2)}_{21,\,p} & \cdots & \gamma^{(k)}_{21,\,p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \gamma^{(1)}_{k1,\,p} & \gamma^{(2)}_{k1,\,p} & \cdots & \gamma^{(k)}_{k1,\,p} \end{vmatrix} = \left| \gamma^{(m)}_{i1,\,p} \right| = \left| \gamma^{(m)}_{j1,\,p} \right| \quad \begin{matrix} i,\, j = 1, 2 \ldots k \\ m = 1, 2 \ldots k. \end{matrix} \tag{28}$$

При этом

$$\gamma^{(1)}_{11,\,p} = \gamma^{(2)}_{11,\,p} = \ldots \gamma^{(k)}_{11,\,p} = 1. \tag{29}$$

Заметим, что номера строк этого детерминанта совпадают с номерами частиц i, j, а номера столбцов — с номерами корней m. Поэтому минор, соответствующий числу, стоящему в строке i, j и в столбце m, обозначаем через $\Gamma_{im,\,p}$ или $\Gamma_{jm,\,p}$. Например, минор, соответствующий величине u_{01}, стоящей в детерминанте числителя равенства (27), совпадает с минором $\Gamma_{11,\,p}$ детерминанта Γ_p. Также величине $u_{02,\,p}$ соответствует минор $\Gamma_{21,\,p}$ того же детерминанта Γ_p, а величине $u_{03,\,\bar{p}}$ минор $\Gamma_{31,\,p}$ детерминанта Γ_p.

Таким образом видим, что равенство (27) может быть представлено так:

$$\frac{\partial C^{(1)}_p}{\partial t} = \frac{1}{\beta^{(1)}_{1,\,p} e^{\varphi^{(1)}_p t}} \left(\frac{u_{01,\,p}\Gamma_{11,\,p}}{\Gamma_p} + \frac{u_{02,\,p}\Gamma_{21,\,p}}{\Gamma_p} + \frac{u_{03,\,p}\Gamma_{31,\,p}}{\Gamma_p} \right), \tag{30}$$

откуда

$$C^{(1)}_p - C^{(1)}_{0,\,p} = \frac{1 - e^{-\varphi^{(1)}_p t}}{\varphi^{(1)}_p} \frac{1}{\beta^{(1)}_{1,\,p}} \left(\frac{u_{01,\,p}\Gamma_{11,\,p}}{\Gamma_p} + \frac{u_{02,\,p}\Gamma_{21,\,p}}{\Gamma_p} + \frac{u_{03,\,p}\Gamma_{31,\,p}}{\Gamma_p} \right), \tag{31}$$

или в общем виде

$$C^{(m)}_p - C^{(m)}_{0,\,p} = \frac{1 - e^{-\varphi^{(m)}_p t}}{\varphi^{(m)}_p} \frac{1}{\beta^{(m)}_{1,\,p}} \sum_j \frac{u_{0j,\,p}\Gamma_{jm,\,p}}{\Gamma_p}, \tag{32}$$

где $C^{(m)}_{0,\,p}$ означают константы интегрирования, которые могут быть найдены следующим образом. Положим в (2) время $t = 0$. Тогда получим начальные концентрации активных частиц, которые обозначим через n_{0i}. Эти концентрации будут равны

$$n_{0i} = \sum_m \sum_p C^{(m)}_{0,\,p} \beta^{(m)}_{i,\,p} \psi_p, \tag{33}$$

$$i,\, j = 1, 2 \ldots k;\; m = 1, 2 \ldots k;\; p = 1, 2 \ldots g.$$

Множим опять каждое из этих равенств на ψ_p и интегрируем по всему объему. Принимая во внимание соотношения (24), получим из (33)

$$\sum_m C^{(m)}_{0,\,p} \beta^{(m)}_{i,\,p} = \frac{\int n_{0i} \psi_p \, dv}{\int \psi^2_p \, dv} = n_{0i,\,p}. \tag{34}$$

Рассуждая, как и при выводе (27) из (25) и (26), найдем

$$C_{0,p}^{(m)} = \frac{1}{\beta_{1,p}^{(m)}} \sum_j \frac{n_{0j,p}\Gamma_{jm,p}}{\Gamma_p}. \tag{35}$$

Теперь остается подставить найденные значения $C_p^{(m)}$, данные равенствами (32) и (35), в уравнения (21) и тем самым получить выражения общих интегралов системы дифференциальных уравнений кинетики цепных реакций (3). Полагая для краткости

$$\left.\begin{aligned} &\sum_j \frac{u_{0j,p}\Gamma_{jm,p}}{\Gamma_p} = H_p^{(m)}; \quad \sum_j \frac{n_{0j,p}\Gamma_{jm,p}}{\Gamma_p} = h_p^{(m)}; \\ &\frac{e^{\varphi_p^{(m)}t} - 1}{\varphi_p^{(m)}} = F_p^{(m)}; \quad e^{\varphi_p^{(m)}t} = f_p^{(m)} \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

и принимая во внимание (20), получим

$$\left.\begin{aligned} &n_i = \sum_m \sum_p \psi_p \gamma_{j1,p}^{(m)} (H_p^{(m)} F_p^{(m)} + h_p^{(m)} f_p^{(m)}), \\ &i, j = 1, 2, \ldots k; \; m = 1, 2 \ldots k; \; p = 1, 2 \ldots g. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Рассмотрим важнейшие следствия из этих уравнений. Возьмем случай, когда начальные концентрации активных частиц все равны нулю, т. е.

$$\begin{aligned} &n_{0i} = 0, \\ &i, j = 1, 2 \ldots k. \end{aligned} \tag{38}$$

Далее, допустим, что распределение центров зарождения активных частиц по пространству определяется соотношениями

$$\left.\begin{aligned} &u_{0i} = \overset{*}{u}_{0i}\psi_1, \\ &i, j = 1, 2 \ldots k, \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

где $\overset{*}{u}_{0i}$ уже не зависит от координат, а ψ_1 представляет первую собственную функцию оператора Лапласа для данного реакционного сосуда. Тогда, в силу (24) все значения $u_{0i,p}$, кроме $u_{0i,1}$, будут равны нулю, т. е. в случае справедливости (39)

$$\left.\begin{aligned} &u_{0i,1} = u_{0i}, \text{ если } p = 1, \\ &u_{0i,p} = 0, \text{ если } p \neq 1. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Тогда выражения (37) примут вид

$$\left.\begin{aligned} &n_i = \psi_1 \sum_m \gamma_{j1}^{(m)} H^{(m)} F^{(m)}, \\ &i, j = 1, 2 \ldots k; \; m = 1, 2 \ldots k. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Здесь и ниже индекс $p = 1$ при всех величинах, входящих в (36), откидывается.

При условии (39), из сопоставления формул (6), (7), оказывается, что член

$$\mathscr{D}_i \Delta n_i = \lambda_1 \mathscr{D}_i n_i = -l_1^2 \mathscr{D}_i n_i = -D_i n_i, \tag{42}$$

где величина D_i имеет характер кинетической константы и поэтому может быть названа «кинетической константой диффузии» [1], [5]. Из сопоставления формул (42), (11) оказывается, что, например, для плоскопараллельного сосуда

$$D_i = \frac{\pi^2}{4} \frac{\mathscr{D}_i}{\rho^2} = K \frac{\mathscr{D}_i}{\rho^2}. \tag{43}$$

Для других же форм сосудов величины K имеют уже иное значение [5].

В рассматриваемом случае система уравнений (3) может быть записана в форме[1]

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial t} &= u_{0i} + \sum_j a_{ij} n_j, \\ i, j &= 1, 2 \ldots k. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

При этом константы $\lambda_1 \mathscr{D}_i = -D_i$ уже автоматически включаются в коэффициенты a_{ii}, т. е. здесь подразумевается, что

$$a_{ii} + \lambda_1 \mathscr{D}_i = a_{ii} - D_i = a'_{ii} \to a_{ii}. \tag{45}$$

Представим, наконец, что спонтанно зарождаются, например, только частицы первого сорта. Это значит, что следует положить

$$\left.\begin{aligned} u^*_{01} &\neq 0, \\ u^*_{02} = u^*_{03} &= \ldots u^*_{0k} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Тогда, с учетом (39), выражения (41) представятся так:

$$\left.\begin{aligned} n_i &= u_{01} \sum_m \gamma_{i1}^{(m)} \frac{\Gamma_{1m}}{\Gamma} \frac{e^{\varphi(m)t} - 1}{\varphi^{(m)}}, \\ i, j &= 1, 2 \ldots k; \; m = 1, 2 \ldots k. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Например, для случая, когда реакция протекает через 3 активных центра и когда имеются 3 корня $\varphi^{(1)}$, $\varphi^{(2)}$, $\varphi^{(3)}$, из (47) получим

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= u_{01} \left(\frac{\Gamma_{11}}{\Gamma} \frac{e^{\varphi^{(1)}t} - 1}{\varphi^{(1)}} + \frac{\Gamma_{12}}{\Gamma} \frac{e^{\varphi^{(2)}t} - 1}{\varphi^{(2)}} + \frac{\Gamma_{13}}{\Gamma} \frac{e^{\varphi^{(3)}t} - 1}{\varphi^{(3)}} \right); \\ n_2 &= u_{01} \left(\frac{\Gamma_{11}}{\Gamma} \gamma_{21}^{(1)} \frac{e^{\varphi^{(1)}t} - 1}{\varphi^{(1)}} + \frac{\Gamma_{12}}{\Gamma} \gamma_{21}^{(2)} \frac{e^{\varphi^{(2)}t} - 1}{\varphi^{(2)}} + \frac{\Gamma_{13}}{\Gamma} \gamma_{21}^{(3)} \frac{e^{\varphi^{(3)}t} - 1}{\varphi^{(3)}} \right); \\ n_3 &= u_{01} \left(\frac{\Gamma_{11}}{\Gamma} \gamma_{31}^{(1)} \frac{e^{\varphi^{(1)}t} - 1}{\varphi^{(1)}} + \frac{\Gamma_{12}}{\Gamma} \gamma_{31}^{(2)} \frac{e^{\varphi^{(2)}t} - 1}{\varphi^{(2)}} + \frac{\Gamma_{13}}{\Gamma} \gamma_{31}^{(3)} \frac{e^{\varphi^{(3)}t} - 1}{\varphi^{(3)}} \right). \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые, выраженные в виде функции от $\theta = \varphi^{(1)}t$ и вычисленные по уравнениям (48) в предположении,

[1] При условии: $\psi_1 \to 1$.

что константы, определяющие согласно (4) коэффициенты a_{ij}, равны

$$k_{\mathrm{I}} = 100\,k;\ k_{\mathrm{II}} = k;\ k_{\mathrm{III}} = 20\,k \tag{49}$$

и что кинетические константы диффузии активных частиц $D_i \to 0$.

Мы видим, что кинетические кривые в самые начальные промежутки времени могут иметь совершенно особую форму, которая не может быть предугадана на основе каких-либо качественных допущений или прибли-

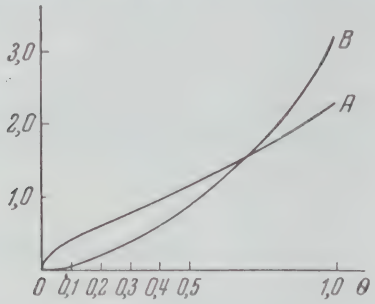


Рис. 1. Кинетические кривые для двух сортов активных частиц.

A — концентрация $10\,n_1$; B — концентрация n_2.

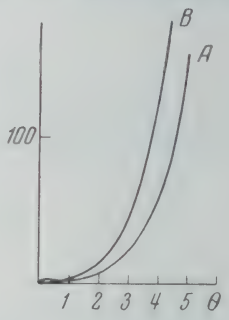


Рис. 2. Начальные стадии цепной реакции.

A — концентрация $10\,n_1$; B — концентрация n_2.

женных вычислений, но которая вполне точно определяется строгим расчетом.

Допустим, что между корнями равенств (48) существуют соотношения

$$\left.\begin{array}{l} \varphi^{(1)} > 0;\quad \varphi^{(2)} < 0;\quad \varphi^{(3)} < 0; \\ |\varphi^{(1)}| \leqslant |\varphi^{(2)}|;\quad |\varphi^{(1)}| \leqslant |\varphi^{(3)}|. \end{array}\right\} \tag{50}$$

Кроме того, определим время периода индукции соотношением [9]

$$\frac{1}{\varphi^{(1)}} = \tau_\varphi.$$

Тогда для времен $t > \tau_\varphi$ уравнения (48) примут вид

$$n_1 \to \frac{u_{01}}{\varphi^{(1)}}\,\frac{\Gamma_{11}}{\Gamma}\,e^{\varphi^{(1)}t}; \tag{51}$$

$$n_2 \to \gamma_{21}^{(1)} n_1;\ n_3 \to \gamma_{31}^{(1)} n_1. \tag{52}$$

Этот результат достаточно интересен, так как показывает, что при $t > \tau_\varphi$ концентрации активных частиц начинают возрастать по экспоненциальному закону и что отношения между концентрациями активных частиц разного сорта становятся постоянными.

Заметим далее, что если все корни $\varphi^{(m)}$ отрицательны, система уравнений (48) для достаточно большого времени приведет к результату

$$n_i = \mathrm{const};\quad \frac{dn_i}{dt} = 0. \tag{53}$$

Это будет соответствовать «стационарному» течению цепных реакций, метод кинетического анализа которых был дан Боденштейном.

Н. Н. Семенов стремился распространить метод Боденштейна и на случай нестационарных процессов. Ряд частных ошибочных заключений, которые получаются при таком упрощенном подходе к кинетике цепных реакций, рассмотрен нами подробно ранее [1—3]. Н. Н. Семенов не счел нужным ответить на наши возражения и в последующей статье [10] представляет дело так, как будто уравнения, выведенные им в его работе 1943 г. [6], являются «общими уравнениями цепной теории».

Но это не соответствует действительности, как видно из следующего.

Н. Н. Семенов, рассматривая цепные реакции, протекающие при посредстве трех активных частиц, допускает, что три корня соответствующего характеристического уравнения подчинены условиям

$$\left.\begin{array}{l} \varphi^{(1)} > 0; \quad \varphi^{(2)} < 0; \quad \varphi^{(3)} < 0; \\ |\varphi^{(1)}| \ll \varphi^{(2)}; \quad |\varphi^{(1)}| \ll \varphi^{(3)}. \end{array}\right\} \tag{54}$$

При условии (54) и в предположении, что спонтанно зарождаются только активные частицы первого сорта, на основании формул, приведенных в статье Н. Н. Семенова [6] на стр. 198 и 208, концентрации активных частиц запишутся так:

$$n_1 = \frac{u_{01}}{\varphi^{(1)}} \left(e^{\varphi^{(1)}t} - 1\right) \to \frac{u_{01}}{\varphi^{(1)}} e^{\varphi^{(1)}t}; \tag{55}$$

$$n_2 = \frac{D_{12}}{D_{11}} n_1; \quad n_3 = \frac{D_{13}}{D_{11}} n_2, \tag{56}$$

где u_{01} — скорость спонтанного зарождения активных частиц первого сорта; D_{11}, D_{12}, D_{13} — миноры детерминанта

$$D_0 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13}; \\ a_{21} & a_{22} & a_{23}; \\ a_{31} & a_{32} & a_{33}, \end{vmatrix} \tag{57}$$

при этом коэффициенты a_{ij} имеют тот же смысл, что и коэффициенты приведенных выше равенств (44). Положительный же корень $\varphi^{(1)}$ равен

$$\varphi^{(1)} = \frac{D_0}{D_{11}}. \tag{58}$$

Сопоставим уравнения Н. Н. Семенова (55) и (56) с нашими уравнениями (48), (51) и (52). Заметим прежде всего, что уравнения (48), (51) и (52) получены как частный случай общих кинетических уравнений (37) с рядом специальных оговорок.

Но, например, у Н. Н. Семенова ничего не сказано о том, что система исходных дифференциальных уравнений (44) может быть справедлива только при условии (39). Далее, уравнения Н. Н. Семенова (55), (56) совершенно непригодны для описания кинетики цепной реакции для случая (50), для периода от $t = 0$ до $t = \tau_\varphi$, что описывается нашими равенствами (48). Для времени $t > \tau_\varphi$ уравнения (55) и (56) также отличны от уравнений (51) и (52). Отличие заключается в том, что корень $\varphi^{(1)}$ Н. Н. Семенов предлагает вычислять по упрощенному равенству (58), в то время как этот корень должен быть найден в результате решения уравнения (17), для $p = 1$. Далее, видно, что в уравнении (55) отсутствует коэффициент $\frac{\Gamma_{11}}{\Gamma}$, имеющийся в уравнении (51). Наконец,

сопоставление (52) и (56) с учетом равенств (20), (17) и (57) показывает, что $\frac{D_{12}}{D_{11}} \to \gamma_{21}^{(1)}$ и $\frac{D_{13}}{D_{11}} \to \gamma_{31}^{(1)}$ только при $|\varphi^{(1)}| \ll a_{ii}$, где a_{ii} определяется согласно (45).

Таким образом, видно, что уравнения Н. Н. Семенова (55) и (56) могут быть применимы только в некоторых частных случаях. Это и объясняет, почему желание рассматривать их как общие уравнения цепной теории [6,10] неизбежно приводит к неустранимым противоречиям [2,3].

В заключение сделаем еще одно замечание. Н. Н. Семенов [10,11] и В. Н. Кондратьев особенно настаивают на принципиальном противопоставлении сопряженных реакций, которые изучал Н. А. Шилов и которые протекают через устойчивые промежуточные продукты, цепным процессам, отличительной особенностью которых они считают участие в их осуществлении неустойчивых радикалов или атомов.

Однако они забывают, что, например, разветвление цепи в рассмотренной выше схеме окисления метана Семенова — Нориша осуществляется при посредстве молекул формальдегида, отнести которые к радикалам никак нельзя.

Спросим также, в чем «принципиальное различие» между радикалом и каким-либо перекисным соединением, роль которых в развитии химических реакций была обоснована А. Н Бахом и которые, так же как и свободные радикалы, могут поглощаться или дезактивироваться на стенках? В настоящее время термин «цепные реакции» прочно укоренился, мы к нему привыкли. Но известно, что понятие «длины цепи» может быть четко сформулировано только для случая неразветвляющихся цепных реакций.

Мы уже указывали ранее [1,3], что, например, классификация индуктивных процессов, данная Н. А. Шиловым, полностью совпадает с классификацией цепных процессов, данной Н. Н. Семеновым. Весьма важно, что два исследователя независимо друг от друга дали совершенно одинаковую классификацию «индуктивных» и «цепных» процессов. Это является лучшим доказательством того, что между этими процессами нет принципиального различия.

На примере рассмотренной выше схемы окисления метана, выраженной уравнениями {I}, {II}, {III} ясно видно, что современное учение о цепных реакциях весьма далеко отошло от прежних методов расчета длины цепи и полностью основывается на представлении о том, что одна реакция активно влияет на ход течения другой реакции, изменяя ее скорость, и обратно. Но это именно и составляет основную идею учения о сопряженных процессах! Поэтому общая система дифференциальных кинетических уравнений (3), интегрирование которой описано в настоящем докладе, в равной степени может быть названа системой дифференциальных уравнений сопряженных, индуктивных или цепных реакций.

ВЫВОДЫ

1. Показан вывод уравнений кинетики цепных реакций (37), позволяющих устанавливать ход нарастания концентраций активных промежуточных частиц с момента их зарождения и до тех пор, пока еще можно пренебречь убылью концентраций исходных веществ.

2. Показано, что в начальные моменты времени кинетические кривые цепных реакций могут иметь совершенно особую форму, которую нельзя объяснить на основе каких-либо приближенных представлений.

3. Рассмотрены частные случаи полученных общих кинетических соотношений и показано, что эти частные случаи могут приводить к ранее применявшимся в кинетике цепных реакций уравнениям.

4. Еще раз показано, что расчетная схема цепных реакций Н. Н. Семенова может быть применена лишь в специальных частных случаях.

5. Приведены доводы в пользу того, что различие между цепными, индуктивными, или сопряженными процессами не может считаться принципиальным.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Васильев. Журн. физ. химии, **26**, 1024 (1952).
2. С. С. Васильев. Журн. физ. химии, **26**, 1198 (1952).
3. С. С. Васильев. Журн. физ. химии, **27**, 312 (1953).
4. С. С. Васильев. Журн. физ. химии, **27**, 1081 (1953).
5. С. С. Васильев. Журн. физ. химии, **27**, 1410 (1953).
6. Н. Н. Семенов. Журн. физ. химии, **17**, 187 (1943).
7. Н. С. Акулов. Теория цепных процессов. Гостехиздат, 1951.
8. В. В. Степанов. Курс дифференциальных уравнений. ГОНТИ, 1938. стр. 267—270.
9. Н. С. Акулов. ДАН СССР, **48**, 674 (1945).
10. Н. Н. Семенов. Журн. физ. химии, **27**, 881 (1953).
11. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 697 (1951).

В. В. ВОЕВОДСКИЙ

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Методы расчета состава продуктов крекинга предельных углеводородов, разработанные Ф. О. Райсом [1], А. В. Фростом и А. И. Динцесом [2] на основе цепных представлений о механизме распада, позволили объяснить и в некоторых случаях предсказать, по каким направлениям происходит распад парафинов различного строения.

В вопросе о термическом распаде непредельных соединений такой ясности нет. Для низших членов ряда (C_3H_6, C_4H_8) и Райс, и А. В. Фрост [3] предлагают радикальные, но не цепные механизмы. Например, распад бутена-1, по А. В. Фросту, протекает следующим образом[1]:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = \dot{C}H + CH_3 - \dot{C}H_2; \qquad (а)$$

$$CH_2 = \dot{C}H + C_4H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_2 = CH - \dot{C}H - CH_3; \qquad (б)$$

$$CH_3 - \dot{C}H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_2H_6 + CH_2 = CH - \dot{C}H - CH_3; \qquad (в)$$

$$2CH_2 = CH - \dot{C}H - CH_3 \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6. \qquad (г)$$

Эта схема объясняет появление в продуктах реакции соизмеримых количеств C_2H_6, C_2H_4 и C_4H_6. Для объяснения появления в продуктах CH_4 и C_3H_6 предполагалось, что они появляются в результате распада бутена-2, получающегося из бутена-1 путем изомеризации.

Для более тяжелых углеводородов (C_5, C_6 и т. д.) в этих теориях предполагалось существование двух путей распада: 1) цепного, дающего диолефины и короткие осколки, и 2) радикального, приводящего к появлению тех продуктов, которые по цепной схеме получены быть не могут.

Совершенно очевидно, что при таких неопределенных представлениях о механизме распада вопрос о создании какого-либо единого метода расчета состава продуктов крекинга олефинов не мог быть поставлен.

---

[1] В первоначальной схеме Райс для объяснения образования C_4H_6 предполагает цепной механизм:

$$CH_2 = CH - \dot{C}H - CH_3 \rightarrow \dot{H} + C_4H_6 \text{ (д)}; \qquad \dot{H} + C_4H_8 \rightarrow H_2 + \dot{C}_4H_7, \text{ и т. д.}$$

Этот вариант был отвергнут А. В. Фростом ввиду того, что при этом процессе всегда образуется меньше H_2, чем C_4H_6. Малая вероятность процесса (д) следует также из его большой эндотермичности (~ 50 ккал/моль).

Рассмотрение данных о кинетике крекинга олефинов и о составе газовых продуктов при этих процессах приводит нас к выводу о большом сходстве их с крекингом парафинов, и поэтому возникает вопрос о том, насколько обосновано предположение, согласно которому крекинг олефинов не является полностью цепным процессом.

В настоящей работе предлагается единый радикально-цепной механизм крекинга олефинов, позволяющий объяснить наблюдаемые выходы различных продуктов и дающий рациональную основу для предсказания состава газовых продуктов и строения основных жидких продуктов для еще не изученных процессов такого типа.

ОБ ОДНОЙ ВОЗМОЖНОЙ РЕАКЦИИ АЛЛИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Основным затруднением цепной теории при анализе цепного распада олефинов была большая устойчивость аллильной группировки в радикалах типа $CH_2=CH-\dot{C}H-CH_3$, $CH_2=CH-\dot{C}H-CH_2-CH_3$ и т. д., получаемых при взаимодействии активных радикалов ($\dot{C}H_3$, $\dot{C}_2H_5$ и т. д.) с исходным олефином. В бутене-1 из-за большой энергии разрыва связи $C-H$ в группе CH_3 образование $\dot{C}_4H_7$ прекращало цепь; в случае пентена-1 для радикала $\dot{C}_5H_9$ оставалась только одна возможность: распад на C_4H_6 и CH_3, и цепь могла приводить только к образованию метана, тогда как опыт дает гораздо более богатую гамму продуктов, включающую значительные количества C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 и C_4H_8. Одним словом, цепная схема Райса при применении ее к олефинам сильно суживала число возможных направлений. Нам кажется, что это ограничение обусловлено тем, что авторы теории не учли в своих схемах одного типа возможных элементарных радикальных реакций, характерного, повидимому, для аллильных радикалов приведенного выше типа. Действительно, наряду с реакцией диспропорционирования радикалов

$$CH_2=CH-\dot{C}H-CH_3+CH_3-\dot{C}H-CH=CH_2\rightarrow CH_2=\dot{C}H-CH=CH_2+C_4H_8$$

предложенной А. В. Фростом [3], можно представить себе процесс перераспределения водорода между аллильным радикалом и молекулой исходного олефина, приводящий к образованию бутадиена и алкильного радикала [1]

$$CH_2=CH-\dot{C}H-CH_3+CH_2=CH-CH_2-CH_3\rightarrow$$

$$\rightarrow C_4H_6+CH_3-\dot{C}H-CH_2-CH_3 \quad (1) \quad \text{или} \quad \dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_3. \quad (2)$$

Эти радикалы, претерпевая те же реакции распада, что алкильные радикалы при крекинге парафинов, приводят к совокупности продуктов, наблюдаемой на опыте. Таким образом, на основании рассмотрения одной только структурной формулы олефина можно качественно предсказать состав газовых продуктов. Для бутена-1 — это CH_4 и C_3H_6 [из радикала (1)] и C_2H_4 и C_2H_6 [из радикала (2)]; для пентена-1 — это C_2H_4 и CH_4

[1] Необходимо отметить, что хотя в схемах термического распада такие реакции никем не предлагались, они часто фигурируют в механизмах полимеризации в качестве процессов передачи цепи (см., например, [4]).

из радикала $\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, $C_3H_6+C_2H_4$ или C_2H_6 из радикала $CH_3-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_3$, и т. д. При расчете крекинга пентена-1 (и более сложных олефинов) необходимо учитывать, конечно, и прямой распад аллильного радикала по связи C — C с образованием C_4H_6 и $\dot{C}H_3$, а также возможную реакцию изомеризации алкильного радикала $\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ в $CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CH_3$, при распаде которого образуется $\dot{C}H_3$ и бутен-1, что также находится в согласии с опытом[1].

Таким образом, возникает возможность описания крекинга олефина, например пентена-1, единой цепной схемой:

$$\left.\begin{array}{l}1.\ C_5H_{10}\xrightarrow{k_1}2\dot{R}_0\ (\text{например, } CH_2=CH-\dot{C}H_2 \text{ и } \dot{C}_2H_5),\\ 2.\ \dot{R}_0+C_5H_{10}\xrightarrow{k_2}R_0H+\dot{C}_5H_9,\end{array}\right\}\ \text{зарождение цепи}$$

$$\left.\begin{array}{l}3.\ \dot{C}_5H_9\xrightarrow{k_3}\dot{C}H_3+C_4H_6,\\ 4.\ \dot{C}H_3+C_5H_{10}\xrightarrow{k_4}CH_4+\dot{C}_5H_9 \text{ и т. д.}\end{array}\right\}\ \text{1-я цепь}$$

$$\left.\begin{array}{l}5.\ \dot{C}_5H_9+C_5H_{10}\xrightarrow{k_5}C_5H_8+\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3,\\ 6.\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3\xrightarrow{k_6}C_2H_4+\dot{C}H_2-CH_2-CH_3,\\ 7.\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_3\xrightarrow{k_7}C_2H_4+\dot{C}H_3,\\ 8.\ \dot{C}H_3+C_5H_{10}\xrightarrow{k_8}CH_4+\dot{C}_5H_9 \text{ и т. д.}\end{array}\right\}\ \text{2-я цепь}$$

или

$$\left.\begin{array}{l}9.\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3\xrightarrow{k_9}CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CH_3,\\ 10.\ CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CH_3\xrightarrow{k_{10}}CH_2=CH-CH_2-CH_3+\dot{C}H_3,\\ 11.\ \dot{C}H_3+C_5H_{10}\xrightarrow{k_{11}}CH_4+\dot{C}_5H_9 \text{ и т. д.}\end{array}\right\}\ \text{3-я цепь}$$

$$\left.\begin{array}{l}12.\ \dot{C}_5H_9+C_5H_{10}\xrightarrow{k_{12}}C_5H_8+CH_3-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_3,\\ 13.\ CH_3-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_3\xrightarrow{k_{13}}C_3H_6+CH_3-\dot{C}H_2,\\ \qquad\qquad \xrightarrow{k_{14}}C_2H_6+\dot{C}_5H_9 \text{ и т. д.}\\ 14 \text{ и } 15.\ \dot{C}_2H_5+C_5H_{10}\\ \qquad\qquad \xrightarrow{k_{15}}C_2H_4+\dot{C}_5H_{11} \text{ и т. д.}\end{array}\right\}\ \text{4-я цепь}$$

$$16.\ 2\dot{C}_5H_9\xrightarrow{k_{16}}\underset{(\text{или } C_{10}H_{18})}{C_5H_8+C_5H_{10}}\ \rightarrow\ \text{обрыв цепи путем диспропорционирования (по А. В. Фросту) или рекомбинации}$$

---

[1] Возможность процессов изомеризации радикалов была постулирована Райсом [5] для объяснения состава продуктов при крекинге парафинов. Недавно реальность таких процессов была доказана экспериментально в нашей лаборатории (см. Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили и В. В. Воеводский. Наст. сборник. стр. 40).

О ВОЗМОЖНОЙ ДЛИНЕ ЦЕПИ ПРИ КРЕКИНГЕ ОЛЕФИНОВ

На основании предложенной схемы можно оценить длину цепи. Если бы какой-либо из конечных продуктов, например C_3H_6, получался по радикальной схеме [типа схемы (а)—(г), приведенной выше], то скорость его образования была бы равна $w_р \approx k_1(C_5H_{10})$. Расчет скорости образования по цепной схеме (1—16) для стационарного случая приводит к выражению $w_ц = [k_1(C_5H_{10})/k_{16}]^{\frac{1}{2}} \cdot k_{12}(C_5H_{10})$, которое можно записать также в виде

$$w_ц = w_р \nu,$$

где $\nu = k_{12}[(C_5H_{10})/k_1k_{16}]^{\frac{1}{2}}$ представляет собой длину цепи.

Оценим величины констант, входящих в выражение для ν:

$$k_1 = 10^{13} e^{-Q/RT} \text{ сек}^{-1},$$

где Q — теплота диссоциации связи C — C, расположенной в β′-положении к двойной связи, равная для $C_5H_{10} \approx 62$ ккал/моль [6]. Полагая, что рекомбинация или диспропорционирование тяжелых радикалов происходит со стерическим фактором $f_р$ и почти без энергии активации, получим $k_{16} \approx f_р \cdot 10^{-11}$ см³/сек. Наиболее неясен вопрос о k_{12}; пользуясь данными о теплотах разрыва связей C — H в олефинах [6] и о теплотах образования соответствующих углеводородов [7], можно показать, что эта реакция эндотермична примерно на 10 ккал/моль, о величине ее энергии активации ε_0 и ее стерического фактора f ничего определенного сказать нельзя; повидимому, ε_0 не может быть слишком большой, и f не меньше 10^{-2}. Полагая $f \approx f_р \approx 10^{-2}$ и $\varepsilon_0 \approx 5$ ккал/моль, $(C_5H_{10}) \approx 10^{19}$ см$^{-3}$ и $T = 870°K$ и подставляя эти величины в выражение для ν, находим

$$\nu \approx 0{,}03 \frac{f}{\sqrt{f_р}} e^{\frac{\frac{Q}{2} - 10000 - \varepsilon_0}{RT}} \approx 60,$$

и, следовательно, $w_ц \gg w_р$. Этот расчет показывает, что цепной распад олефинов может оказаться значительно более вероятным, чем простой радикальный путь процесса.

РАСЧЕТ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПРИ КРЕКИНГЕ α-ОЛЕФИНОВ (бутен-1, пентен-1 и т. д.)

Если предлагаемая схема справедлива, то на ее основе может быть разработан единый метод расчета состава продуктов крекинга, который должен быть проверен путем сопоставления результатов таких расчетов с опытными данными по крекингу различных олефинов. В качестве опорной точки для расчета мы воспользуемся данными Ю. А. Арбузова [8] по крекингу пентена-1, приведенными во втором столбце табл. 1[1].

Обозначим вероятности вступления радикала $\dot{C}_5H_9$ в реакции (3), (5) и (12) через α, β и γ. Если длина цепи достаточно велика (см. выше), то

$$\alpha + \beta + \gamma = 1; \quad \alpha = \frac{k_3}{k_3 + k_5 + k_{12}}, \quad \beta = \frac{k_5}{k_3 + k_5 + k_{12}}, \quad \text{и т. д.}$$

[1] В этих расчетах мы не будем рассчитывать содержание C_4H_6 в газе, поскольку в условиях различных опытов реакции дальнейшего уплотнения диолефинов не поддаются учету.

Таблица 1

Состав газовых продуктов крекинга пентена-1, 600°

Продукт	Содержание, %	
	Опыт	Расчет
C	21,5	21,6
C_2H_4	38,0	38,0
C_2H_6	8,3	8,4
C_3H_6	24,5	24,2
C_4H_8	7,7	7,8

Обозначим вероятность вступления радикалов $н\cdot C_5H_{11}$ в реакцию (6) через $\delta = \frac{k_6}{k_6 + k_9}$ и вероятность вступления радикалов $\dot{C}_2H_5$ в реакцию (14) — через $\varphi = \frac{k_{14}}{k_{14} + k_{15}}$. Тогда путем простых алгебраических преобразований можно найти вероятность образования того или иного газового продукта из одного радикала $\dot{C}_5H_9$. Так, например, вероятность образования метана будет равна:

$$a_{CH_4} = \alpha + \frac{\beta\delta}{1 - \gamma(1 - \varphi)} + \frac{\beta(1 - \delta)}{1 - \gamma(1 - \varphi)} = \alpha + \frac{\beta}{1 - \gamma(1 - \varphi)},$$

а вероятность образования этилена

$$a_{C_2H_4} = \frac{2\beta\delta + \gamma(1 - \varphi)}{1 - \gamma(1 - \varphi)}.$$ [1]

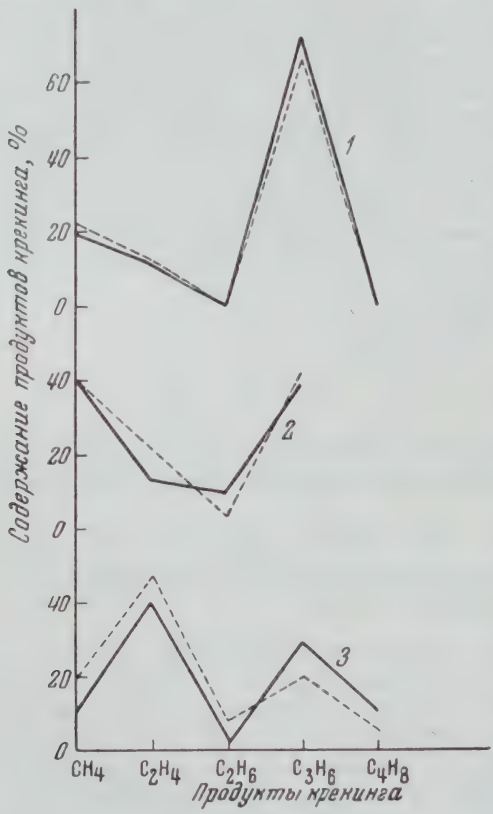


Рис. 1. Сплошные линии — опытные данные; пунктирные линии — расчетные данные.

1 — 4-метилпентен-1; *2* — бутен-1; *3* — гексен-1.

Полагая, что содержание i-го конечного продукта в смеси пропорционально вероятности его образования a_i, причем коэффициент пропорциональности одинаков для всех продуктов, получаем пять уравнений для определения пяти неизвестных α, β, γ, δ и φ. Производя соответствующие расчеты по опытным данным табл. 1 (второй столбец), можно найти $\alpha = 0{,}1$; $\beta \approx 0{,}38$; $\gamma \approx 0{,}51$; $\delta = 0{,}58$ и $\varphi = 0{,}34$. Правильность расчетов легко проверить обратным вычислением, используя значение вероятностей (третий столбец табл. 1).

[1] Знаменатель $1 - \gamma(1 - \varphi)$ в выражениях для a появляется вследствие необходимости учета того факта, что в реакции (15) регенерируется не исходный аллильный радикал, а промежуточный алкильный радикал C_5H_{11}

Проверкой правильности всей схемы может служить сопоставление с опытом результатов расчета состава продуктов крекинга других олефинов, проведенного на основе численных значений вероятностей полученных при анализе данных по крекингу одного только пентена-1. В литературе имеются подробные данные о крекинге бутена-1 [8], гексена-1 [8] и $CH_2 = CH - CH_2 - CH(CH_3)_2$ [8] [1].

Исходя из структуры радикалов, получающихся при этих процессах, и полагая, что константы скоростей соответствующих элементарных реакций находятся в тех же соотношениях, как и при крекинге пентена-1, мы рассчитали состав продуктов. Результаты этого расчета приведены на рисунке. Как видно, согласие между опытом и расчетом нисколько не хуже, чем при анализе цепных схем распада насыщенных углеводородов.

Таким образом, мы пришли к выводу о том, что существует единая цепная схема процессов распада непредельных соединений, находящаяся в количественном согласии с опытными данными по крекингу α-олефинов разного строения.

КРЕКИНГ β-ОЛЕФИНОВ

При крекинге олефинов с двойной связью в β-положении могут быть проведены такие же рассуждения. Поскольку в литературе имеются подробные данные лишь для бутена-2 [9] и для пентена-2 [12], ограничимся рассмотрением распада этих двух веществ.

1. Пентен-2

Из $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$ могут образоваться два аллильных радикала

$$\dot{C}H_2 - CH = CH - CH_2 - CH_3 \qquad (I)$$

и

$$CH_3 - CH = CH - \dot{C}H - CH_3. \qquad (II)$$

Первый, однако, неустойчив и очень быстро перейдет в более стабильный радикал

$$CH_2 = CH - \dot{C}H - CH_2 - CH_3, \qquad (III)$$

который рассматривался нами при анализе крекинга пентена-1. Радикал (III) может распасться на бутадиен и CH_3, который далее превратится в CH_4. Вероятность этого пути мы обозначим α. С другой стороны, при взаимодействии аллильных радикалов с исходным олефином могут образовываться алкильные радикалы двух типов

$$CH_3 - CH_2 - \dot{C}H - CH_2 - CH_3 \qquad (IV)$$

и

$$CH_3 - \dot{C}H - CH_2 - CH_2 - CH_3. \qquad (V)$$

первый из которых может изомеризоваться в

$$\dot{C}H_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3. \qquad (VI)$$

[1] При этих расчетах мы использовали серию данных, полученных примерно в одинаковых условиях. В литературе имеются две более поздние работы по крекингу изомерных пентенов [10—11]. Поскольку они проведены при более высоких температурах и различных давлениях, подробный анализ этих данных мы здесь не приводим.

В результате распада этих радикалов могут образовываться: из (III) — бутен-1 и $\dot{C}H_3 \rightarrow CH_4$ с вероятностью β, из (II) — C_3H_6 и $\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_6$ (или C_2H_4) с вероятностью γ и из (V) — $2C_2H_4$ и $\dot{C}H_3 \rightarrow CH_4$ с вероятностью δ. В табл. 2 приведены опытные данные по крекингу пентена-2.

Таблица 2

Состав газовых продуктов крекинга пентена-2

Продукт	Содержание, %	
	Опыт	Расчет
CH_4	61	61,5
C_2H_4	18,5	18,5
C_2H_6	6,4	6,4
C_3H_6	6,9	6,9
1-C_4H_8	7,0	6,9

Полагая попрежнему вероятность образования C_2H_6 из C_2H_5 равной φ и проводя расчеты точно так же, как и в случае 1-олефинов, находим значения отдельных вероятностей:

$$\alpha \approx 0{,}65; \quad \beta \approx 0{,}1; \quad \gamma \approx 0{,}1 \text{ и } \delta \approx 0{,}13.$$

Результаты обратного расчета по этим величинам приведены в третьем столбце табл. 2.

Полученные значения вероятностей могут быть использованы для вычисления состава продуктов при крекинге бутена-2. Производя соответствующие расчеты, можно найти

$$CH_4 \approx 30{,}5\,\%; \; C_2H_4 \approx 21\,\%; \; C_2H_6 \approx 18\,\%; \; C_3H_6 \approx 30{,}5\,\%,$$

тогда как опыт дает:

$$CH_4 \approx 35\,\%; \; C_2H_4 \approx 17\,\%; \; C_2H_6 \approx 15\,\%; \; C_3H_6 \approx 33\,\%.$$

Таким образом, значения вероятностей, полученные при анализе данных по крекингу пентена-2, вполне удовлетворительно подходят для описания распада бутена-2.

При сопоставлении значений соответствующих вероятностей, полученных из данных по α- и β-олефинам, можно заметить, что в первом случае вероятность распада радикала $CH_2 = CH - \dot{C}H - CH_2 - CH_3$ по связи C — C равна 0,1, а во втором — 0,65. Из этого следует, что скорость реакции диспропорционирования радикала R, конкурирующей с реакцией распада, в случае пентена-1 в 17 раз больше, чем скорость такой же реакции с пентеном-2.

То же самое можно сказать и на основании значений вероятности φ, равной в случае пентена-1 — 0,34, а в случае пентена-2 — 0,93. Из этих величин следует, что скорость диспропорционирования в случае β-олефинов в 30 раз меньше, что находится в хорошем качественном согласии с полученным выше значением.

Эти различия, повидимому, обусловлены меньшей доступностью двойной связи в β-олефинах. Качественным доводом в пользу такого объяснения являются опытные факты, указывающие, что крекинг β-олефинов при одинаковых условиях происходит несколько медленнее, чем крекинг соответствующих α-олефинов.

КРЕКИНГ ЦИКЛОГЕКСЕНОВ

В цитированной выше работе Ю. А. Арбузова приведены данные по распаду при 650—700° различных метилциклогексенов. К сожалению, в этой работе не приводились подробные анализы на содержание отдельных углеводородов в газах крекинга. Из нее, однако, можно найти отношение $\varkappa = (C_2H_4)/[(C_3H_6) + (C_4H_8)]$. Для метилциклогексенов с различным расположением группы CH_3 это отношение заметно изменяется.

Так, при распаде 1-метилциклогексена-3 при 690°, $\varkappa = 0{,}3$, при распаде 1-метилциклогексена-2, $\varkappa = 2{,}3$ и при распаде 1-метилциклогексена-1, $\varkappa = 5{,}2$.

Такое изменение состава продуктов Ю. А. Арбузов связывает с тем, что распад метилциклогексенов в основном происходит путем разрыва связи C — C, расположенной в β-положении к двойной связи, полностью исключая при этом возможность цепного механизма распада. Найденные Ю. А. Арбузовым опытные закономерности о большой легкости разрыва β-связи отнюдь не противоречат предлагаемому нами цепному механизму распада, а находятся в соответствии с ним. Действительно, если при перераспределении водорода по реакции предложенного выше типа происходит присоединение атома H к двойной связи

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_3 + H \rightarrow CH_3 \overset{\downarrow a}{-} CH_2 - \dot{C}H - CH_2 \overset{\downarrow б}{-} CH_2 - CH_3,$$

то из двух возможных разрывов скелета (*а*) и (*б*) первый как раз соответствует разрыву β-связи, что находится в соответствии с эмпирическим заключением Ю. А. Арбузова.

Попробуем теперь качественно объяснить значения $\varkappa$ для различных метилциклогексенов.

Общая схема распада метилциклогексена (C_7H_{12})

$$\left.\begin{aligned} C_7H_{12} &\rightarrow 2\dot{R}_0, \\ \dot{R}_0 + C_7H_{12} &\rightarrow R_0H + \dot{C}_7H_{11}\ (\dot{R}_{алл}), \end{aligned}\right\} \text{зарождение цепи}$$

$$\dot{R}_{алл} + C_7H_{12} \rightarrow C_7H_{10}\ (\text{циклодиен}) + \dot{C}_7H_{13}\ (\dot{R}_{алк}),$$

$$\dot{R}_{алк} \rightarrow M_1,\ M_2 \ldots\ldots + \dot{R}'\ (\text{или}\ \dot{R}''),$$

$$\dot{R}' + C_7H_{12} \rightarrow R'H + \dot{R}_{алл},$$

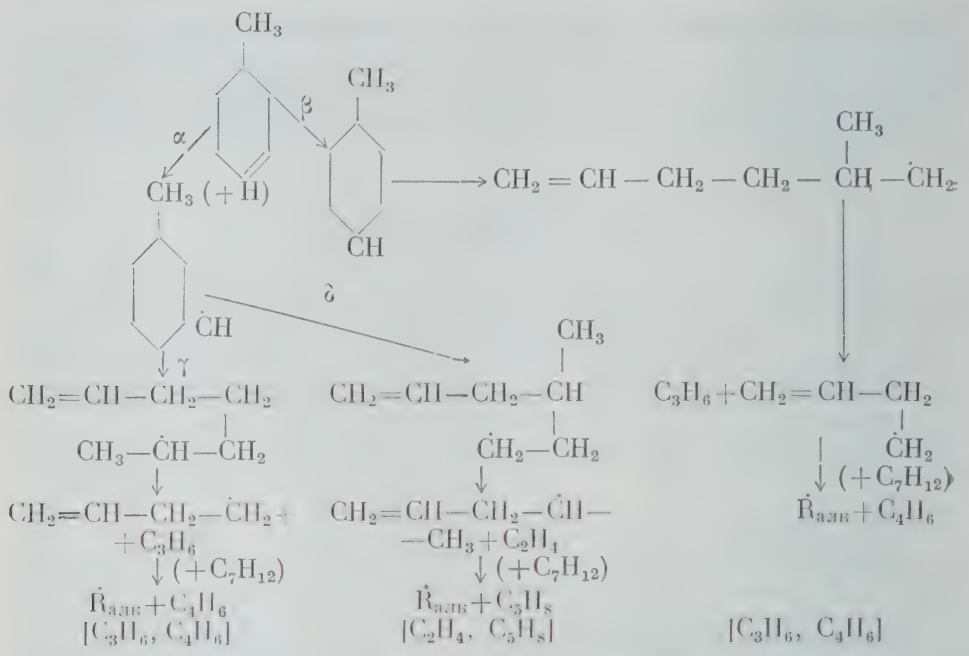
$$\dot{R}'' + C_7H_{12} \rightarrow \text{диен} + \dot{R}_{алк},$$

где M_1, M_2 . . . — продукты распада; $\dot{R}' - \dot{C}H_3$ или $\dot{C}_2H_5$, а $\dot{R}''$ — радикал с длинной углеродной цепью, неспособный к распаду.

Характер конечных продуктов определяется, таким образом, строением радикала $\dot{R}_{алк} - C_7H_{13}$.

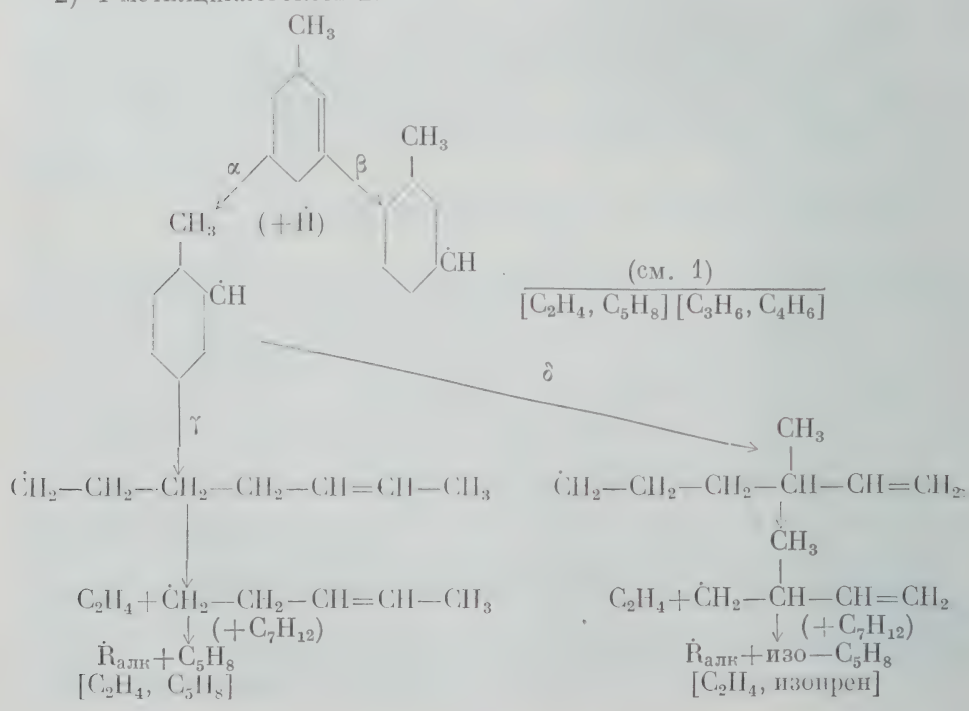
Рассмотрим теперь распад изомерных метилциклогексенов:

1) 1-метилциклогексен-3. Возможно образование двух изомеров $\dot{R}_{алк}$:



Если считать очень приближенно, что $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$ и $\gamma = \delta = \frac{1}{2}$, то вероятность образования $C_2H_4 = \alpha\delta = \frac{1}{4}$, а вероятность образования $C_3H_6 \approx \approx \alpha\gamma + \beta = \frac{3}{4}$, и, следовательно, $\varkappa = \frac{1}{3}$.

2) 1-метилциклогексен-2:



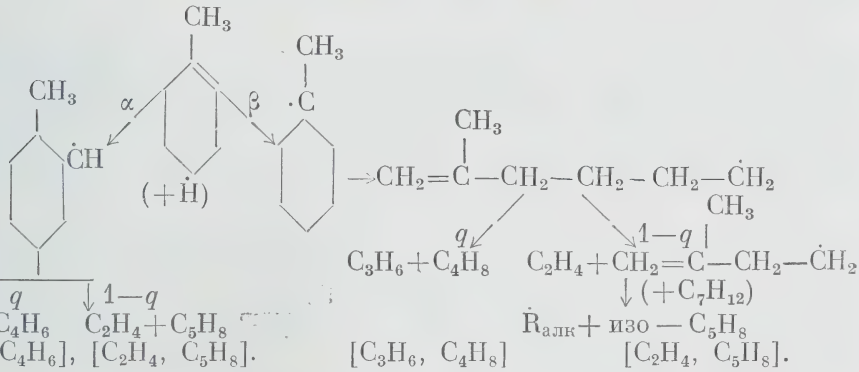
Полагая попрежнему, что все вероятности примерно равны $^1/_2$, находим, что вероятности образования C_2H_4 и C_3H_6 равны соответственно 0,75 и 0,25 и что $\varkappa = 3$. Если учесть, однако, что ввиду изомеризации некоторая часть (q) радикалов $\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH = CH - CH_3$ и $\dot{C}H_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH = CH_2$ может привести к образованию C_3H_6, например

$$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2 \cdot CH = CH - CH_3 \rightarrow CH_3\dot{C}HCH_2CH_2CH = CH\,CH_3$$
$$\downarrow$$
$$C_3H_6 + \dot{C}H_2CH = CH - CH_3,$$

то

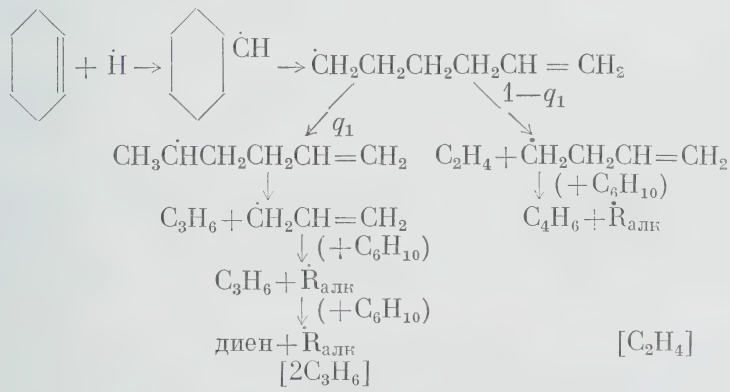
$$\varkappa_{\text{расч}} = 3\frac{1 - \frac{2}{3}q}{1 + 2q} < 3.$$

3) 1-метилциклогексен-1:



В этом случае вероятность образования C_2H_4 равна $1 - q$, а $C_3H_6 + C_4H_8 \approx (\alpha + 2\beta)\,q \approx \frac{3}{2}q$ и $\varkappa = \frac{2}{3} \cdot \frac{1-q}{q}$.

4) Для сравнения рассмотрим еще крекинг циклогексена, для которого из данных Ю. А. Арбузова получаются очень большие значения $\varkappa$ (20—30).



т. е. $\varkappa$ в этом случае $\approx \frac{1 - q_1}{2q_1}$.

В табл. 3 сопоставлены расчетные и опытные значения $\varkappa$ для различных метилциклогексенов.

Таблица 3

Расчетные и опытные значения величины $\varkappa$ при крекинге изомеров метилциклогексена

Соединение	$\varkappa$	
	Опыт	Расчет
1-Метилциклогексен-3	0,33	0,3
1-Метилциклогексен-2	2,3	$\frac{3-2q}{1+2q}$
1-Метилциклогексен-1	5,2	$\frac{2}{3}\ \frac{1-q}{q}$
Циклогексен	20—30	$\frac{1-q_1}{2q_1}$

В рамках сделанных нами приближений q должно быть одного порядка с q_1; если считать $\varkappa_{оп} \approx \varkappa_{расч}$, то из данных табл. 3 имеем $q = 0{,}1$ и $0{,}11$ и $q_1 \approx 0{,}02$. Таким образом, несмотря на большие неточности, обусловленные приравниванием всех вероятностей и очень приближенным учетом побочных путей, например изомеризации радикалов, расчет показывает, что наша схема правильно учитывает изменение $\varkappa$ в зависимости от строения.

Нужно отметить, кроме того, что характер диолефинов, образующихся при крекинге различных изомеров C_7H_{12}, также находится в соответствии с предложенной нами схемой. Так, в случае (1) диены состоят в основном из C_4H_6, в случае (2) — из $CH_2 = CH - CH = CH - CH_3$, а в случае (3) — из изопрена.

КРЕКИНГ ПРОСТЕЙШИХ ОЛЕФИНОВ

(пропилен, изобутилен)

Кроме этилена, для которого вообще невозможно образование аллильного радикала, имеются еще два непредельных углеводорода, для которых предложенная выше схема в простом виде неприменима. Это пропилен и изобутилен, аллильные радикалы которых при температурах 600° не могут превратиться в диены с отдачей атома H[1].

При крекинге этих углеводородов наблюдались, наряду со значительными выходами жидких веществ, такие же газовые продукты, как и при крекинге более тяжелых олефинов. Нам представляется, что при этих процессах единственным возможным актом реакции аллильного радикала (кроме обратного превращения в C_3H_6 и рекомбинации) является присоединение его к двойной связи молекулы олефина. Образующийся при этом радикал может очень легко изомеризоваться, и, таким образом, мы имеем возможность образования при крекинге C_3H_6 следующих радикалов:

---

[1] При очень высоких температурах Шварц [13] наблюдал крекинг C_3H_6 в аллен, CH_4 и C_2H_4, что может быть легко объяснено так же, как и раньше

$$CH_2 = CH - \dot{C}H_2 + C_3H_6 \rightarrow CH_2 = C = CH_2 + \dot{C}_3H_7,$$
$$\dot{C}_3H_7 \rightarrow \dot{C}H_3 + C_2H_4,$$
$$\dot{C}H_3 + C_3H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_3H_5 \text{ и т. д.}$$

$$CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-\dot{C}H-CH_3 \quad (1)$$
$$\downarrow$$
$$CH_2{=}CH-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_3 \quad (2)$$
$$\downarrow$$
$$CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2 \quad (3)^1$$
$$\downarrow$$
$$CH_2{=}CH-\dot{C}H_2-\dot{C}H-CH_2-CH_3, \text{ и} \quad (4)$$

$$CH_2{=}CH-CH_2-CH\begin{cases}CH_3\\ \dot{C}H_2\end{cases} \quad (5)$$
$$\downarrow$$
$$CH_2{=}CH-\dot{C}H-CH\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} \quad (6)$$

Распад радикалов (1) и (5) с разрывом связи C — C в β-положении к свободной валентности приводит к образованию исходных $\dot{C}_3H_5$ и C_3H_6 и поэтому может не учитываться.

Распад радикалов (2), (3), (4) и (6) приводит к образованию следующих продуктов:

(2) $$C_4H_6+\dot{C}_2H_5\,(\rightarrow C_2H_6);$$

(3) $$C_2H_4+\dot{C}_4H_7\,(\rightarrow C_4H_8);$$

(4) $$CH_2{=}CH-CH_2-CH{=}CH_2+\dot{C}H_3\,(\rightarrow CH_4);$$

(6) $$CH_2{=}CH-CH{=}CH-CH_3+\dot{C}H_3\,(\rightarrow CH_4).$$

Распад радикала (4), повидимому, менее вероятен чем другие, поскольку при этом не образуется сопряженной системы двойных связей, как в радикалах (2) и (6), и разрыв происходит под действием относительно слабого радикала, а не сильного — $\dot{C}H_2$, как в радикале (3).

Во всяком случае можно утверждать, что при крекинге пропилена должны образовываться примерно равные количества C_2H_6 и C_4H_6, C_2H_4 и C_4H_8, CH_4 и C_5H_8. Этот вывод, сделанный нами на основании строения молекулы пропилена и образующихся из нее радикалов $\dot{C}_6H_{11}$, находится в хорошем соответствии с данными Фролиха и Шнейдера [14], указывающих, что при 725° и давлении 0,2 атм. при экстраполяции состава продуктов к нулевой глубине превращения, $(CH_4) = 13\%$, $(C_2H_6) = 5\%$, $(C_2H_4) = 23\%$, $(C_4H_8) = 24\%$, олефины C_5 и $C_6 - 14\%$, $(C_4H_6) = 6\%$, $(H_2) = 5\%$[2].

Рассмотрим таким же образом возможные продукты крекинга изобутилена [15]. Из данных опыта следует, что при 700° и $\tau \rightarrow 0$ основными газовыми продуктами (наряду с образованием жидкостей) являются CH_4 и C_3H_6.

Исходя из наших представлений, приходим к тем же выводам. Действительно, в этом случае возможно образование димерных радикалов

[1] Мы предполагаем, что изомеризация радикала может происходить в β, γ и т. д. положении, но не в α-положении ввиду больших стерических затруднений.

[2] Данные приведены в процентах на 100 молей прореагировавшего вещества, поэтому сумма их не равна 100.

такого строения:

$$CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\dot{C}}{-}CH_3 \qquad (1)$$

$$CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 \qquad (2)$$

$$CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}\dot{C}H_2, \text{ и} \qquad (3)$$

$$CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}\dot{C}H_2 \qquad (4)$$

$$CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}\dot{C}H{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}CH_3. \qquad (5)$$

Рассмотрению опять подлежат только радикалы (2), (3) и (5). Возможные продукты:

Из (2): $CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3$ ($\rightarrow C_3H_8$ или C_3H_6).

Из (3): $C_3H_6 + CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}\dot{C}H_2$ ($\rightarrow C_5H_{10}$ или изопрен).

Из (5): $C_7H_{12} + \dot{C}H_3$ ($\rightarrow CH_4$).

Таким образом, действительно, основными газовыми продуктами должны быть C_3H_6 и CH_4.

Вместе с тем в ряде случаев наблюдается также образование изобутана. Это легко понять, исходя из возможности реакции диспропорционирования

$$\dot{R}_{алл} + \text{изо-}C_4H_8 \rightarrow \text{диен} + CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\dot{C}}{-}CH_3;$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\dot{C}}{-}CH_3 + \text{изо-}C_4H_8 \rightarrow \text{изо-}C_4H_{10} + \dot{R}_{алл}.$$

Принятая нами схема крекинга пропилена и изобутилена позволяет также объяснить без всяких дополнительных затруднений тот факт, что с понижением температуры направление термического превращения олефинов резко изменяется: при температурах 350—400° вместо одновремен-

ного образования легких газовых продуктов и большого количества тяжелых жидкостей основным процессом является димеризация (см., например, данные М. С. Немцова с сотрудниками [16]), а при еще более низких температурах в основном происходит полимеризация, протекающая практически без образования газовых продуктов.

Нам представляется, что все эти факты могут быть объяснены следующим образом: радикал димера (например, $\dot{C}_6H_{11}$ в случае пропилена) может, наряду с рассмотренными выше реакциями распада, вступать в реакции с молекулой олефина, отрывая от нее атом H

$$\dot{C}_6H_{11} + C_3H_6 \rightarrow C_6H_{12} + \dot{C}_3H_5, \qquad (а)$$

$$\dot{C}_3H_5 + C_3H_6 \rightarrow \dot{C}_6H_{11}, \qquad \text{и т. д.} \qquad (б)$$

Реакция распада, требующая разрыва связи C — C, должна протекать со значительно большей энергией активации, чем практически термонейтральная реакция (а), которой, повидимому, соответствует энергия активации около 10 ккал/моль. Поэтому при более высоких температурах преобладает крекинг, а при более низких — димеризация, протекающая, как это видно из схемы, также цепным путем.

При еще более низких температурах с реакцией (а) начинает конкурировать идущая с еще меньшей энергией активации и меньшим стерическим фактором реакция:

$$\dot{C}_6H_{11} + C_3H_6 \rightarrow \dot{C}_9H_{17}, \qquad (в)$$

приводящая к полимеризации. Поскольку на каждом звене такой цепи может происходить с некоторой вероятностью реакция типа (а), то эта схема предусматривает и возможность процессов передачи цепи, играющих большую роль в реакциях полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в настоящей работе анализ ряда опытных данных по крекингу олефинов различного строения показывает, что эти процессы, так же как и реакции крекинга насыщенных углеводородов, могут быть объяснены при помощи единого цепного механизма.

Исходя из строения крекируемых соединений, можно предсказать основные направления процесса распада и, следовательно, состав газовых и, что особенно интересно, строение жидких продуктов.

В качестве первоочередных задач можно указать следующие: 1) изучение зависимости состава продуктов от давления и температуры, которое позволило бы уточнить численные значения вероятностей различных радикальных процессов и определить, как они зависят от этих факторов: имея такие данные, можно было бы рассчитывать заранее состав продуктов в различных условиях; 2) исследование истинного механизма крекинга нафтеновых и ароматических углеводородов и установление основных путей распада смесей различных углеводородов. На основе этих данных можно будет сформулировать общую теорию термической переработки реальных смесей углеводородов, представляющую очень большой интерес при решении вопроса о рациональном использовании нефтяного сырья и природных нефтяных газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. О. Райс. К. К. Райс. Свободные алифатические радикалы. Л. ОНТИ, 1937.
2. А. И. Динцес, А. В. Фрост. Журн. общ. химии, **3**, 747 (1933); **4**, 610 (1934); А. И. Динцес, Ц. И. Клабина. Там же, **7**, 1507 (1937); А. И. Динцес, А. В. Жерко. Там же, **6**, 68 (1934).
3. А. В. Фрост. Усп. химии, **8**, 956 (1939).
4. V. Ipatieff, L. Schmerling. Advances in catalysis, v. **2**, 21 (1950).
5. A. Kossiakoff, F. O. Rice. J. Am. Chem. Soc., **65**, 590 (1943).
6. M. Szwarc. Chem. Rev., **47**, 75, 1950.
7. В. В. Коробов, А. В. Фрост. Свободные энергии органических соединений. Изд. МГУ, 1949.
8. Ю. А. Арбузов. Уч. зап. МГУ, вып. 89, 1 (1945).
9. R. V. Wheeler, W. L. Wood. J. Chem. Soc., 1819 (1930).
10. H. J. Hepp, F. E. Frey. Ind. Eng. Chem., **41**, 827 (1949).
11. E. Gorin, A. G. Oblad, R. F. Schmuck. Ind. Eng. Chem., **38**, 1187 (1946).
12. C. D. Hurd, G. H. Goodyear, A. R. Goldsby. J. Am. Chem. Soc., **58**, 235 (1936).
13. M. Szwarc. J. Chem. Phys., **17**, 284 (1949).
14. P. K. Fröhlich, V. Schneider. Ind. Eng. Chem., **23**, 1405 (1935).
15. C. D. Hurd, L. H. Spence. J. Am. Chem. Soc., **51**, 3561 (1931).
16. М. С. Немцов, М. В. Краузе, Е. А. Соскина. Журн. общ. химии, **5**, 343, 356, 382 (1935).

А. Д. СТЕПУХОВИЧ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЗАТОРМОЖЕННОГО РАСПАДА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛОВ

Открытый в начале 30-х годов в работах А. И. Динцеса и А. В. Фроста [1] самотормозящийся характер термического распада индивидуальных парафинов, обнаружение явлений замедления и инициирования этих реакций малыми добавками некоторых органических и неорганических молекул в работах отечественных и зарубежных авторов [2,3] и другие факты показывают, что реакции крекинга являются цепными и идут с участием радикалов. То обстоятельство, что до сих пор в иностранной литературе [4,5] (например, в работах Хиншельвуда и его сотрудников) можно встретиться с неоднозначным решением вопроса о том, является ли механизм распада парафинов в данных условиях молекулярным или цепным, связано, по нашему мнению, с отсутствием последовательно проведенных количественных доказательств полной ответственности радикалов за все явления, наблюдаемые при распаде. С появлением количественных рассмотрений вопроса о механизме реакций крекинга с позиций цепной теории и уточнением динамических характеристик для отдельных реакций с участием радикалов отпадает и эклектическое рассмотрение, согласно которому в одних и тех же условиях распад парафинов может происходить молекулярным и радикально-цепным путем.

В энергетическом отношении, в области температур и давлений, при которых происходит крекинг углеводородов, цепной механизм распада является также более выгодным, чем молекулярный, и поэтому предпочитаемым природой. Действительно, на примере простейшего углеводорода этана конкуренция цепного и молекулярного механизмов распада, если они могут сосуществовать, может быть оценена по отношению скоростей $\left(\frac{w_{\text{цепн}}}{w_{\text{молек}}}\right)$ процессов. Это отношение определяется выражением

$$\frac{w_{\text{цепн}}}{w_{\text{молек}}} = \frac{k_2\,(\overline{\mathrm{CH_3}})\,(\mathrm{C_2H_6})}{k_1\,(\mathrm{C_2H_6})} = \frac{k_2}{k_1}\sqrt{K\,(\mathrm{C_2H_6})},$$

в котором k_2, k_1 и K — константы скоростей реакций развития цепи, молекулярного распада и равновесия реакции диссоциации этана на метильные радикалы, соответственно; $(\mathrm{C_2H_6})$ — концентрация этана.

При $(\mathrm{C_2H_6}) = 1$ моль/л и $T = 900°\mathrm{K}$ получаем для отношения скоростей

$$\frac{w_{\text{цепн}}}{w_{\text{молек}}} \approx 10^{-2,8}\cdot\frac{S_2}{S_1}\cdot e^{\frac{E_1-E_2-\frac{E_{\text{дисс}}}{2}}{RT}} \approx 10^{-2,8}\cdot\frac{S_2}{S_1}\,e^{\frac{69,8-9,0-36,0}{0,002\cdot 900}} \approx 10^{3,2}\cdot\frac{S_2}{S_1},$$

учитывая значения энергий активации реакций прямого молекулярного распада до продуктов (69,8 ккал), развития цепи (9,0 ккал) и энергии диссоциации этана (72 ккал), а также значения предэкспоненциальных факторов ($10^{11,8}$ и 10^9).

Отношение стерических факторов $\frac{S_2}{S_1}$ соответствующих реакций может несколько снизить порядок полученного отношения. Во всяком случае, согласно расчетам, отношение это лежит между 10 и 10^2 ($S_2 \approx 10^{-2}$ и $S_1 \approx 1$). Следовательно, цепная реакция является более выгодной и должна преобладать над простой.

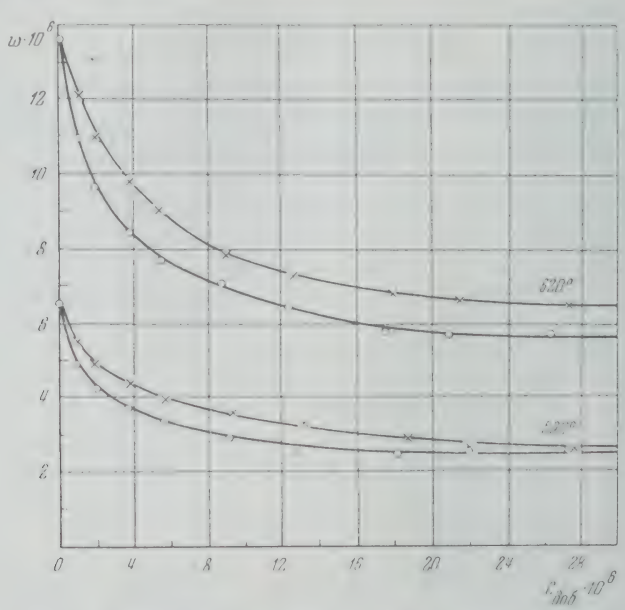


Рис. 1. Зависимость скорости распада пропана от концентрации добавок изобутилена (○) и пропилена (×)

Молекулярный распад парафинов по типу процесса предиссоциации (или эффекта Оже) мало вероятен и не может дать объяснения наблюдаемым в опыте зависимостям, например, зависимости состава продуктов крекинга от давления.

Количественное доказательство цепного механизма реакций распада парафинов получено нами при изучении тормозящего влияния некоторых органических молекул, содержащих двойную связь, на скорость распада углеводородов по методу добавок [6].

Было установлено, что добавки изобутилена и пропилена оказывают тормозящее действие на скорость распада этана, пропана, бутана и изобутана, и в их действии наступает насыщение, соответствующее для данного углеводорода некоторой остаточной скорости w_0, независимой от природы добавки. В качестве примера см. рис. 1, на котором показана зависимость скорости распада пропана от концентрации добавок непредельных углеводородов. При этом добавки изобутилена при прочих равных условиях тормозят распад углеводородов сильнее, чем добавки пропилена. Добавки дивинила и ацетилена не оказывают тормозящего действия на скорость распада углеводородов.

Тормозящее действие добавок на скорость распада парафинов в газовой фазе подчиняется уравнению [7]

$$\frac{1}{w - w_0} = A + BC_{доб}, \qquad (1)$$

где w — скорость распада углеводорода, рассчитываемая за первые 30 сек. или 1 мин., когда тормозящее действие продуктов распада еще не успевает заметно сказываться; w_0 — скорость полностью заторможенного распада, соответствующая состоянию «насыщения» в действии тормозящей добавки; A и B — коэффициенты, которые находятся графически как ордината в начале и угловой коэффициент наклона прямой, построенной по опытным данным в координатах $\frac{1}{w - w_0}$ и $C_{доб}$ [8]. На рис. 2 представлена линейная зависимость, соответствующая уравнению (1), для распада пропана. Уравнение (1) можно распространить на любые цепные реакции, при которых в действии ингибитора наступает насыщение, и обобщить на случаи совместного тормозящего действия продуктов реакции и добавки в самозамедляющихся цепных реакциях, к которым относятся рассматриваемые реакции. В этих более сложных случаях кинетика распада парафинов должна подчиняться уравнению

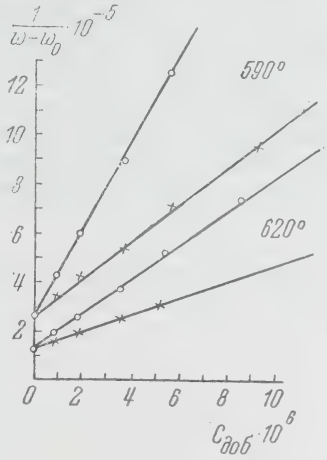


Рис. 2. Зависимость $\frac{1}{w - w_0}$ от концентрации добавок изобутилена (○) и пропилена (×) для $t = 0{,}5$ мин.

$$\frac{1}{w - w_0} = A + B_1C_{пр} + B_2C_{доб}, \qquad (2)$$

где A, B_1 и B_2 — некоторые коэффициенты, учитывающие спонтанную генерацию активных центров и все способы обрыва цепей; $C_{пр}$ и $C_{доб}$ — концентрации тормозящих продукта и добавки.

Далее, на основании опытных измерений скорости распада парафинов (C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} и изо-C_4H_{10}) в присутствии тормозящих добавок, были вычислены значения коэффициентов A и B для различных углеводородов и добавок при различных температурах [8]. Эти величины приведены в табл. 1.

Таблица 1

Опытные значения коэффициентов A и B, находимых по уравнению (3), для различных углеводородов и добавок. $p_0 = 10$ мм рт. ст.

Углеводород	T, ° C	Добавка изо-C_4H_8		Добавка C_3H_6	
		$A \cdot 10^{-5}$	$B \cdot 10^{-11}$	$A \cdot 10^{-5}$	$B \cdot 10^{-11}$
C_3H_8	590	2,76	0,74	2,76	1,69
C_3H_8	620	1,32	0,32	1,32	0,73
C_4H_{10}	548	1,7	0,20	1,7	0,34
C_4H_{10}	573	1,0	0,17	1,0	0,23
изо-C_4H_{10}	548	2,52	0,99	2,52	1,65
изо-C_4H_{10}	573	1,86	0,42	1,86	0,69

Величина A при фиксированных температуре и давлении зависит только от природы углеводорода, но не зависит от природы тормозящей добавки. Отношение значений коэффициентов B для одного и того же углеводорода при постоянной температуре, но для различных добавок дает отношение констант скоростей торможения добавками. Отношение значений B при различных температурах, найденное из опытов по распаду некоторого углеводорода с данной добавкой, дает возможность вычислить энергию активации реакции обрыва цепей на молекулах тормозящей добавки.

Вообще, измерение скоростей реакций термического распада парафинов в присутствии тормозящих эти реакции веществ может служить методом изучения реакционной способности и позволяет уточнить представления о взаимном влиянии атомов и их группировок в молекулах ингибиторов. Этот метод может быть распространен на все цепные реакции в газовой и, вероятно, жидкой фазах.

Уравнение (1), описывающее кинетику заторможенного распада парафинов в области низких давлений, можно вывести путем рассмотрения следующей общей радикально-цепной схемы распада углеводородов [7].

$$
\begin{array}{lll}
1. & \mathrm{M} \rightarrow \bar{\mathrm{R}}_1 + \bar{\mathrm{R}}_2, & k_0 \\
2. & \bar{\mathrm{R}}_1 + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{R}_1\mathrm{H} + \bar{\mathrm{R}}_3, & k_1 \\
3. & \bar{\mathrm{R}}_2 + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{R}_2\mathrm{H} + \bar{\mathrm{R}}_3, & k_2 \\
4. & \bar{\mathrm{R}}_3 \rightarrow \mathrm{M}_1 + \mathrm{R}_1, & k_3 \\
5. & \bar{\mathrm{R}}_1 + \bar{\mathrm{R}}_1 \rightarrow \mathrm{R}_1 - \mathrm{R}_1, & k_4 \\
6. & \bar{\mathrm{R}}_1 + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат}, & k_{\text{ст}} \\
7. & \bar{\mathrm{R}}_1 + \mathrm{M}_{\text{доб}} \rightarrow \mathrm{R}_1\mathrm{H} + \bar{\mathrm{R}}_{\text{неакт}} & k_{\text{тор}} \\
 & \qquad\qquad\quad \searrow \bar{\mathrm{R}}_{\text{неакт}} &
\end{array}
$$

В этой схеме M — молекула углеводорода; $\bar{\mathrm{R}}$ — радикалы, появляющиеся при распаде; k_i — константы скорости реакций. При низких давлениях, при условии пренебрежения реакцией 5, математическая обработка схемы приводит для скорости распада к выражению

$$w = w_0 + \frac{2k_0k_1(\mathrm{M})^2}{k_{\text{ст}} + k_{\text{тор}}C_{\text{доб}}}, \tag{3}$$

которое идентично с уравнением (1).

При высоких давлениях, когда вместо реакции (6) учитывается реакция (5), для скорости получается уравнение

$$w = w_0 + \frac{2k_0k_1(\mathrm{M})^2}{k_{\text{тор}} \cdot C_{\text{доб}}}. \tag{4}$$

При сопоставлении (1) и (3) для коэффициентов A и B в уравнении (1) получаются теоретические выражения

$$A = \frac{k_{\text{ст}}}{2k_0k_1(\mathrm{M})^2} \quad \text{и} \quad B = \frac{k_{\text{тор}}}{2k_0k_1(\mathrm{M})^2}, \tag{5}$$

которые позволяют рассчитывать их значения и, наоборот, находить по известным значениям A и B величины констант скоростей торможения добавкой и стенкой, если только известны константы скоростей зарож-

дения и развития цепей (k_0, k_1). Теория подтверждает независимость A от природы добавки, наблюдаемую в опытах, и указывает на зависимость этой величины от начального давления углеводорода.

Изучение отношения коэффициентов A для некоторого углеводорода, находимого путем экспериментального исследования заторможенного добавками распада его в различных реакторах, может послужить методом для сравнения действия стенок.

Если под k_0 разуметь константу гетерогенного зарождения цепей, то предложенная схема может объяснить независимость скорости заторможенной реакции от отношения поверхности к объему $\frac{S}{V}$, которая наблюдается для реакций крекинга.

В дальнейшем, применяя изложенную выше теорию радикально-цепного заторможенного распада углеводородов к конкретным случаям распада этана, пропана и бутанов, были введены кинетические уравнения для заторможенного добавками распада этих углеводородов в области низких давлений, на основании конкретных радикально-цепных схем распада для каждого из углеводородов [8—10].

На основании опытных значений величин A и B (табл. 1) и их теоретического истолкования были вычислены энергии активации и константы скоростей реакций обрыва цепей на молекулах замедлителей и на стенках. Эти величины приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения $k_{тор}$, $k_{ст}$ и энергий активации при различных температурах для различных добавок

Углеводород	T,° C	Реакция	$k_{тор}$	$k_{ст}$	Энергия активации, ккал
C_3H_8	590	$\bar{R}_{акт.} + изо\text{-}C_4H_8 \rightarrow RH + \bar{R}_{неакт.}$	$7{,}2 \cdot 10^8$	—	4,1
C_3H_8	620		$7{,}8 \cdot 10^8$	—	
C_3H_8	590	$\bar{R}_{акт.} + C_3H_6 \rightarrow RH + \bar{R}_{неакт.}$	$3{,}15 \cdot 10^8$	—	6,4
C_3H_8	620		$3{,}56 \cdot 10^8$	—	
C_3H_8	590	$\bar{R}_{акт.} +$ стенка $\rightarrow$ адсорбат	—	$1{,}2 \cdot 10^3$	12,3
C_3H_8	620		—	$1{,}5 \cdot 10^3$	
изо-C_4H_{10}	548	$\bar{R}_{акт.} + изо\text{-}C_4H_8 \rightarrow RH + \bar{R}_{неакт.}$	$1{,}1 \cdot 10^{10}$	—	5,6
изо-C_4H_{10}	573		$1{,}24 \cdot 10^{10}$	—	
изо-C_4H_{10}	548	$\bar{R}_{акт.} + C_3H_6 \rightarrow RH + \bar{R}_{неакт.}$	$6{,}7 \cdot 10^9$	—	8,5
изо-C_4H_{10}	573		$7{,}8 \cdot 10^9$	—	
изо-C_4H_{10}	548	$\bar{R}_{акт.} +$ стенка $\rightarrow$ адсорбат	—	$1{,}75 \cdot 10^4$	14,7
изо-C_4H_{10}	573		—	$2{,}3 \cdot 10^4$	

При этом энергия активации реакции торможения одной и той же добавкой в случаях различных углеводородов имеет одинаковое значение и мала по величине. Таким образом, в условиях заторможенного распада различных углеводородов действием одной добавки механизм торможения сводится к одной и той же реакции превращения активного радикала в неактивный, энергия активации которой намного меньше, чем энергия прочности связи C — H (5—8 ккал/моль).

Результаты опытов по изучению тормозящего влияния различных добавок на скорость распада углеводородов позволяют заключить, что механизм торможения добавками состоит в отрыве активными радикалами (H, CH_3) атома H от молекулы олефина с образованием H_2 или CH_4 и неактивного радикала по реакциям [8]

$$\begin{aligned} &\overline{CH_3} + CH_3CH = CH_2 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2 - CH = CH_2; \\ &\overline{CH_3} + \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \\ CH_3 \end{matrix} C = CH_2 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2 (CH_3) C = CH_2, \end{aligned} \qquad (6)$$

или аналогичным уравнениям для атома H.

Свободная электронная плотность аллил- и изобутенилрадикалов, повидимому, втянута внутрь и стабилизирует эти радикалы, в результате чего снижается их активность относительно развития цепей.

Добавки дивинила не тормозят вследствие отсутствия групп CH_3 в β-положении к двойной связи. По этой же причине не тормозят добавки этилена. Ацетилен, согласно теоретическим расчетам, проведенным нами, должен присоединять, по крайней мере, H-атомы с образованием довольно устойчивого в условиях крекинга винилового радикала. Но сам радикал — винил может быть достаточно активным относительно дальнейшего развития цепей и может переходить в этилен при столкновениях с молекулой углеводорода

$$\dot{C}_2H_3 + M \rightarrow C_2H_4 + R_3 \rightarrow C_2H_4 + \bar{R}_1 + M_1.$$

Таким образом, цепь не обрывается, но в продуктах окажется избыток C_2H_4.

Уравнение (1) для кинетики заторможенного цепного распада парафинов в газовой фазе может найти применение и для аналогичных цепных реакций в жидкой фазе. Величина w_0 может быть истолкована как скорость гомогенной или гетерогенной первичной реакции образования активных центров, но отнюдь не как скорость некоторой протекающей параллельно реакции с молекулярным механизмом. Хотя уравнение (1) выведено в предположении, что основным, ведущим цепь, является только один радикал ($\overline{R}_1$), можно показать, что учет нескольких приблизительно равноправных активных центров, принимающих участие в развитии цепи, приводит к тем же соотношениям [8].

Поскольку механизм торможения состоит в превращении активных радикалов в менее активные по реакциям (6), а развитие цепи часто осуществляется путем распада сложных алкильных радикалов на водород и олефин, то представляет большой теоретический интерес и вместе с тем практическое значение оценка реакционной способности тех или иных радикалов.

Реакционная способность частиц является существенно динамическим свойством, зависящим от многих условий. Реакционная способность радикала зависит не только от его строения и электронного состояния, но может быть различной в зависимости от партнера, входящего с ним в реакцию. Реакционноспособность одного и того же радикала может быть различной, смотря по тому, в какой реакции он участвует.

За количественную меру реакционноспособности радикалов в тех или иных реакциях можно принять величину константы скорости, которая, изменяясь при переходе от одних реакций к другим, или для данной реакции, от одних условий к другим,— укажет на изменение этого свойства.

Как известно, вопрос о вычислении константы скорости той или иной элементарной реакции (первого, второго или третьего порядка) сводится к определению энергии активации и стерического фактора для этой реакции. Несмотря на то, что представление об энергии активации стало привычным в кинетике и используется уже более 60 лет, тем не менее вопрос о вычислении этой величины находится в совершенно неудовлетворительном состоянии. Попытки расчета этой величины квантово-механическими методами или какими-либо полуэмпирическими методами, подменяющими в сущности реальную задачу фиктивной, оказались до сих пор несостоятельными, хотя квантовая механика качественно хорошо показала, что энергия активации является одной из форм энергии отталкивания, которая возникает при сближении частиц на критические расстояния, когда начинаются разрыв и перегруппировка атомных связей. Но будущему еще предстоит решить эту задачу с количественной стороны. Для оценки энергий активации реакций, идущих с участием радикалов, не существует даже метода подхода к решению этой задачи. Все сведения об энергиях активации радикальных реакций мы получаем либо прямым экспериментальным путем, либо, в лучшем случае, на пути полутеоретического изучения той или иной реакции [9,11].

Весьма перспективным является путь, который за последнее время намечен Н. Н. Семеновым для оценки энергетики реакций [12].

В настоящее время мнения различных исследователей сходятся, однако, в том, что реакционноспособность большинства радикалов велика, в чем непосредственно убеждает опыт, а энергии активации бимолекулярных реакций взаимодействия радикала с валентно насыщенными химическими соединениями малы и лежат в пределах 10 ккал.

Но именно в таких случаях малых величин энергий активации при оценке реакционноспособности путем вычисления константы скорости большое значение приобретает знание стерических факторов, которые могут значительно снижать активность радикалов в определенных реакциях и даже быть ответственными за пониженную реакционноспособность. Поэтому разработка доступных методов расчета стерических факторов радикальных реакций становится весьма актуальной задачей химической кинетики цепных реакций, и оценка стерического фактора решает в этих случаях вопрос о реакционной способности.

Можно предложить способ оценки стерических факторов реакций, идущих с участием радикалов, основанный на методах активированного комплекса и столкновений, с одной стороны, и предположении о возможности аппроксимации неизвестных сумм состояний для радикалов известным суммам состояний близких к ним молекул [13]. Полученные формулы для расчета стерических факторов мономолекулярных и бимолекулярных радикальных (и обычных) реакций в применении к реакциям $H + M \rightleftarrows \dot{R}$ имеют вид

$$S_1 = \frac{\gamma_1 \frac{kT}{h} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \frac{Q^*_{\dot{R}}}{Q_{\dot{R}}} \exp\left\{T \frac{d}{dT}\left(\ln \frac{Q^*_{\dot{R}}}{Q_{\dot{R}}}\right) + \frac{n-1}{2}\right\}}{Z\left(\frac{E_{оп} + \frac{n-3}{2} RT}{RT}\right)^{\frac{n}{2}-1}}, \tag{7}$$

$$S_2 = \gamma_2 \frac{kT}{h} \frac{1}{Z} \frac{Q^*_{\dot{R}}}{Q_H Q_M} \exp\left\{\frac{1}{2} + T \frac{d}{dT}\left(\ln \frac{Q^*_{\dot{R}}}{Q_H Q_M}\right)\right\}. \tag{8}$$

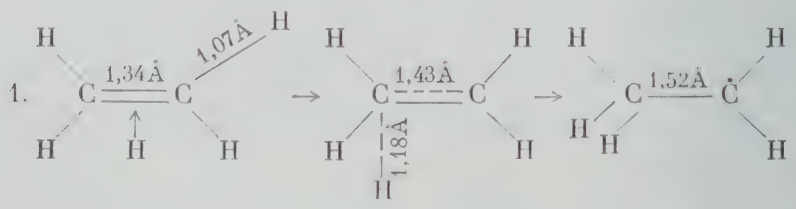
В этих формулах S_1 и S_2 — стерические факторы; Q^*_{R}, $Q_{\text{R}_{\text{неакт}}}$, Q_{H} и Q_{M} — полные суммы состояний соответствующего реакции активированного комплекса, неактивного и активного (H) радикалов и молекулы, тормозящей цепь; $E_{\text{оп}}$ — опытная величина энергии активации распада радикала; n — полное число колебательных степеней свободы радикала; Z — число двойных столкновений; Г — гамма-функция; γ_1 и γ_2 — трансмиссионные коэффициенты и k, h, T — постоянные Больцмана, Планка и абсолютная температура. Расчет стерических факторов мономолекулярных реакций требует знания энергии активации; при расчете стерических факторов бимолекулярных реакций можно обойтись без энергии активации.

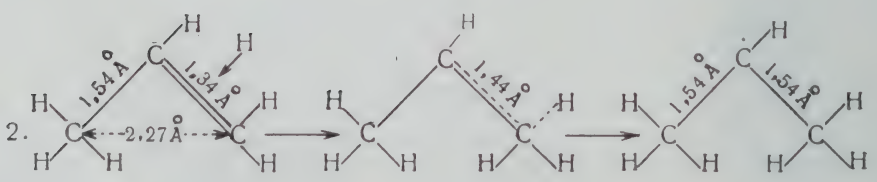
При расчетах стерических факторов основное значение, в условиях крекинга, приобретают ротационные, а не колебательные суммы состояний частиц, радикалов и активированного комплекса [13]. Кроме того, предполагается, что при переходе от молекул к радикалу изменение свободной электронной плотности мало отражается на изменении колебательного состояния. Трансмиссионные коэффициенты при условии адиабатичности реакций принимаются равными ($\gamma_1 = \gamma_2$) и при достаточно высоких давлениях равны 1.

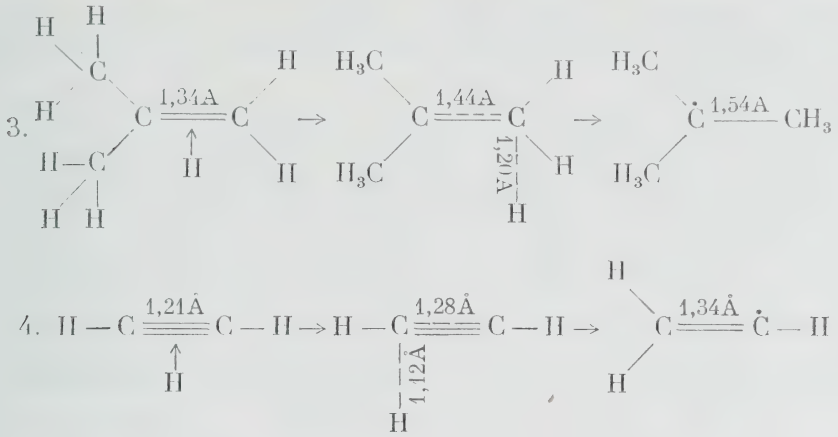
Расчет сумм состояний производится по известным формулам [14]. Произведение главных моментов инерции проведено по методу Гирифельдера [14], либо по методу пар моментов, усовершенствованному А. В. Фростом [15].

При расчетах стерических факторов элементарных обратимых реакций присоединения атомарного водорода к молекулам этилена, пропилена, изобутилена и ацетилена с образованием соответствующих радикалов: 1) $H + C_2H_4 \rightleftarrows \overline{C_2H_5}$; 2) $H + C_3H_6 \rightleftarrows CH_3\dot{C}HCH_3$; 3) $H + (CH_3)_2C = CH_2 \rightleftarrows (CH_3)_3\dot{C}$; 4) $H + C_2H_2 \rightleftarrows CH_2 = \dot{C}H$ мы исходили из геометрической формы молекул и радикалов и хорошо известных по литературным данным величинам геометрических параметров их (расстояний и углов). Для молекул и радикалов принималось плоское строение, что не может внести в расчет заметной погрешности, хотя весьма облегчает его.

Для активированного комплекса брались промежуточные значения геометрических параметров — расстояний между атомами, как это показано ниже на схемах реакций.







Суммы состояний радикалов аппроксимировались с помощью известных спектроскопических данных для молекул C_2H_6, C_3H_8, изо-C_4H_{10} и C_2H_4, в которые вносились соответствующие коррективы при переходе к радикалам.

Результаты расчетов представлены ниже в табл. 3.

Таблица 3

Вычисленные значения стерических факторов некоторых радикальных реакций[1]

Реакция	$T°$, К	S_1	S_2
1. $C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4 + H$	900	~ 1	$4 \cdot 10^{-3}$
2. $CH_3CHCH_3 \rightleftarrows C_3H_6 + H$	900	0,25	$1,5 \cdot 10^{-3}$
3. $(CH_3)_3C^{\cdot} \rightleftarrows$ изо-$C_4H_8 + H$	900	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
4. $C_2H_3 \rightleftarrows C_2H_2 + H$	900	0,1	$3 \cdot 10^{-3}$

Стерические факторы реакций распада рассмотренных радикалов несколько уменьшаются с усложнением радикала в алкил-радикалах. Двойная связь в радикале стабилизирует его относительно термической устойчивости. Следовательно, структура радикала находит отражение в величине стерического фактора. Стерические факторы реакций присоединения атома H к различным непредельным молекулам практически имеют один и тот же порядок величины (10^{-3}), что хорошо согласуется со значениями стерических факторов, принятых в литературе для бимолекулярных реакций взаимодействия радикалов с молекулами [4].

Температурные коэффициенты стерических факторов радикальных реакций распада могут быть различными по абсолютной величине, и можно предложить это изменение как характеристику стабильности радикала в реакциях распада. Для реакций распада с низкой

[1] Эффективные значения стерических факторов при расчетах констант скоростей получаются путем умножения полученных значений на число равновозможных шансов для реакции.

энергией активации температурный коэффициент стерического фактора может обусловить значительную долю зависимости константы скорости от температуры.

Проведенные нами расчеты являются обнадеживающими в том отношении, что и для других радикальных реакций применение разработанного метода может дать более глубокую ориентировку в кинетическом поведении радикалов и их сравнительной реакционной способности. Само собой разумеется, что наряду со стерическими факторами необходимо знание и энергий активации для вычисления константы скорости. Но, во-первых, для всех радикальных реакций, имеющих приблизительно одинаковые значения энергий активации, различия сводятся к различию в стерических факторах. Во-вторых, когда энергия активации практически равна нулю, как это имеет место в случае двойной рекомбинации достаточно сложных радикалов, то все различие в реакционной способности различных радикалов падает на различие в стерических факторах.

Повидимому, влияние строения на скорость реакции скорее проявляется через величину стерического фактора, чем через энергию активации. Полученные расчетные формулы применимы к расчету стерических факторов обычных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес, А. В. Фрост. ДАН СССР, **3**, № 7 (1934).
2. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост. Бюлл. Гос. научно-иссл. ин-та высоких давлений, № 6, 4 (1934); Журн. общ. химии, **7**, 1754 (1937).
3. Frey. Ind. Eng. Chem., **26**, 198 (1934); L. Echols, R. Pease. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1317 (1936).
4. E. W. R. Steacie. Atomic and Free Radical Reactions. N. Y., 1946.
5. Ingold, Stubbs, Hinshelwood. Proc. Roy. Soc., A **208**, 1094 (1951).
6. А. Д. Степухович. Журн. общ. химии, **15**, 34 (1945); Журн. физ. химии, **24**, 513 (1950).
7. А. Д. Степухович. ДАН СССР, **89**, № 5 (1953).
8. А. Д. Степухович. ДАН СССР, **90**, № 2 (1953).; ДАН СССР, **96**, № 1 (1954).
9. А. Д. Степухович, Э. С. Швер. Журн. физ. химии, **27**, 1013—1024 (1953).
10. А. Д. Степухович, А. М. Чайкин. Журн. физ. химии, **27**, в. 12 (1953).
11. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. 1948.
12. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951); **21**, 641 (1952).
13. А. Д. Степухович. ДАН СССР, **92**, № 1 (1953).
14. С. Глесстон. Теоретическая химия. 1950.
15. А. В. Фрост. Статистическае методы расчета термодинамических величин. М., 1939.
16. А. Д. Степухович, Л. М. Тимонин. Журн. физ. химии, **26**, 145 (1952).

Н. В. ЗИМАКОВ

ПОВЕДЕНИЕ ОКИСИ ЭТИЛЕНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

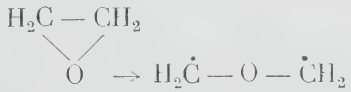
Окись этилена отличается своеобразием свойств не только при комнатных температурах, но и при нагревании выше 400°, особенно в присутствии других соединений.

В 1935 г. Райс [1] показал, что при пиролизе окиси этилена образуется концентрация свободных радикалов, значительно более высокая, чем у других исследованных им органических соединений. Еще ранее, в 1929 г., Хеккерт и Мекк [2] подметили другую особенность пиролиза окиси этилена: они установили, что если пиролиз происходит в присутствии н. бутана или н. пентана, то эти углеводороды «крекируются» при температурах, немногим превосходящих 400°, тогда как в отсутствие окиси этилена они вполне устойчивы.

Впоследствии было показано, что пиролиз окиси этилена в присутствии других органических соединений (этилового эфира, акролеина, уксусного альдегида и др.) ускоряет их собственный распад и влияет на его направление [3].

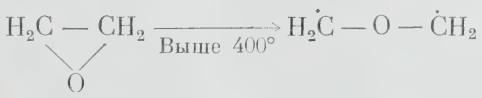
Почти все авторы предлагают тот или иной механизм пиролитического распада окиси этилена для объяснения наблюдаемых опытных фактов. Для выяснения этого механизма были проведены опыты по изучению фотохимического распада окиси этилена [4]. Более подробное рассмотрение отдельных работ, посвященных изучению пиролиза окиси этилена, было сделано нами ранее [5], а также С.Н. Барановым [6] в его диссертации.

Некоторые авторы допускали среди вероятных направлений первичного пиролитического распада окиси этилена распад этой молекулы с образованием бирадикала диметиленового эфира [7]



Небезинтересно напомнить, что еще в 1908 г. Томсен и Берк [8] пытались, тогда без всяких оснований, приписать окиси этилена в обычных условиях такую структурную формулу.

В 1946 г. нами были высказаны обоснования в пользу образования бирадикала диметиленоксида [9] при пиролизе окиси этилена

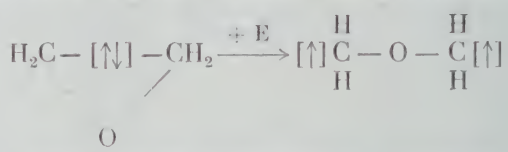


В 1947 г. вышла из печати книга академика А. Н. Теренина «Фотохимия красителей» [10], в которой были подытожены работы и высказывания автора о «бирадикальном» метастабильном состоянии молекул, в которое они могут переходить под влиянием возбуждений, в первую очередь — света.

Нам представляется, что развитые в книге А. Н. Теренина (особенно на стр. 78—83) представления о механизме перехода молекул в бирадикальное состояние целиком могут быть отнесены к молекуле окиси этилена при возбуждении ее в парообразном состоянии нагреванием или светом.

При разрыве связи C — C в молекуле окиси этилена (в результате нагревания) спин одного из электронов, осуществлявших эту связь, обращает свой знак — становится таким же, как и спин другого валентного электрона. Таким образом, становится невозможным обратное возникновение разорванной связи C — C, и, напротив, бирадикальное состояние молекулы окиси этилена становится относительно устойчивым.

Схематически такой переход можно изобразить следующим образом:



Очевидно, что именно этой склонностью молекулы окиси этилена образовывать при пиролизе метастабильные бирадикалы следует объяснить отмеченную Райсом высокую концентрацию свободных радикалов и другие особенности поведения окиси этилена при пиролизе.

Для изучения поведения окиси этилена при повышенных температурах нами были проведены опыты, описание которых дано ниже[1]. Опубликование результатов их представляется нам тем более целесообразным, что вопрос о механизме термического распада окиси этилена продолжает оставаться невыясненным [11].

Описание установки

Все опыты проводились в полом стеклянном реакторе диаметром 40 или 60 мм, объемом 1 л. Реактор был помещен в электрическую печь; температура в реакторе измерялась термопарой. При проведении опытов с газообразными углеводородами (этилен, пропилен, ацетилен) последние пропускались в смеситель через очистительную колонку и ротаметр; пары окиси этилена поступали в смеситель, испаряясь с поверхности жидкой окиси этилена, налитой в бюретку, снабженную рубашкой с ледяной водой. В зависимости от величины разности уровней окиси этилена в бюретке и воды в рубашке количество испаряющейся окиси этилена в единицу времени удается поддерживать довольно постоянным. Из смесителя газы поступали непосредственно в реактор, а после него, пройдя четырехшариковый водяной холодильник,— в приемник жидкого конденсата и далее — в водяные поглотители. Отбор проб газа на анализ мог производиться до и после водяных поглотителей.

При проведении опытов по изучению взаимодействия окиси этилена с бензолом и толуолом способ подачи исходных компонентов был изменен: смесь готовилась до начала проведения опыта в отдельной склянке,

[1] Опыты проводились автором в 1947 г. совместно с З. В. Преображенской и в 1948 г.— совместно с А. Р. Кауфман.

откуда, по мере надобности, приливалась в бюретку, а из бюретки ее по каплям подавали в стеклянный испаритель, помещенный в глицериновой бане.

Исходные вещества

Окись этилена была заводского производства. Перед проведением опытов она перегонялась для очистки от альдегидов над щелочью и натронной известью. От растворенного кислорода окись этилена дополнительно очищалась металлическим натрием перед самым началом опыта. Этилен и пропилен брались непосредственно из баллонов. Ацетилен готовился из карбида кальция и затем тщательно очищался. Бензол и толуол были осушены прокаленным хлористым кальцием и затем разогнаны в колбе с 6-шариковым дефлегматором.

Пиролиз окиси этилена в смеси с азотом

В этих опытах смесь паров окиси этилена с азотом пропускалась через реактор при разных температурах. Состав смеси был: 20% C_2H_4O + + 80% N_2; время пребывания газов в реакторе изменялось от 1 до 3 мин.

При температурах ниже 400°, в упомянутых условиях, окись этилена мало изменялась, всего на несколько процентов, и преимущественно изомеризовалась в уксусный альдегид. При 450° окись этилена изменялась на 60—80% в зависимости от продолжительности пиролиза.

В продуктах пиролиза обнаруживаются главным образом уксусный (до 75%) и муравьиный (до 20%) альдегиды, но содержатся также и газообразные продукты, такие, как метан, окись углерода, водород. Особо примечательным является постоянное присутствие в продуктах пиролиза этилена, количество которого достигает 10% от превращенной окиси этилена. Наличие этилена может быть легко объяснено только схемой распада окиси этилена через бирадикал с последующим взаимодействием этих бирадикалов между собой

$$\begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} \rightarrow H_2\dot{C} - O - \dot{C}H_2 \qquad (1)$$

$$H_2\dot{C} - O - \boxed{\dot{C}H_2 + H_2\dot{C}} - O - \dot{C}H_2 \rightarrow H_2C = CH_2 + \underset{\substack{\downarrow \\ CO + H_2}}{\underline{2H_2CO}} \qquad (2)$$

Вероятно, таким же образом следует объяснить происхождение этилена, десорбируемого серебряным катализатором после прогрева его с окисью этилена, как это описывает Твигг [12]. Образованием бирадикалов, очевидно, начинается деструкция при гидрировании окиси этилена в области несколько более высоких температур [13].

Взаимодействие окиси этилена с этиленом

Изучалось взаимодействие окиси этилена с этиленом при совместном их пропускании через стеклянный реактор при температурах 350, 450, 500 и 550°, времени пребывания в реакторе от 2 до 4 мин. и содержании окиси этилена в смеси с этиленом от 4 до 20% (по объему). Такое время пребывания было выбрано, так как пробные опыты показали, что при

30 сек. никаких изменений этилена нет. Проведен опыт при 450° в реакторе, заполненном стеклянными бусами, для выяснения влияния стенок на взаимодействие окиси этилена и этилена.

При проведении опытов с этиленом продукты взаимодействия были газообразные, образующиеся альдегиды не успевали конденсироваться в 4-шариковом холодильнике, а поглощались водой в поглотителях. Газы, выделяющиеся в течение опыта, анализировались путем поглощения в 84%-ной серной кислоте. Опыт с иодом был поставлен для выяснения его влияния на термический распад окиси этилена [14].

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Взаимодействие окиси этилена с этиленом

Содержание окиси этилена в смеси, % (по объему)	Условия опыта		Доля окиси этилена (%), израсходованной на образование			Примечания
	t, °С	Время пребывания смеси в реакторе, мин.	пропилена	суммы альдегидов	муравьиного альдегида	
18,2	350	3,4	0	—	—	
20	450	3,4	12	—	—	
4,4	450	2,5	27,3	18,3	15,5	
5,4	450	5,4	0	11	0	Реактор заполнен стеклянными бусами
10	450	2,6	46	—	—	В присутствии паров иода
15,4	500	2,1	53,0	3,7	0,4	
17,9	550	3,0	33,5	—	—	Сильное смолообразование на стенках реактора

Из проведенных опытов можно сделать следующие выводы:

1) при взаимодействии окиси этилена с этиленом при 350° пропилен не образуется;

2) при температурах 450—550° в продуктах реакции всегда присутствуют пропилен и муравьиный альдегид одновременно с уксусным альдегидом; количество пропилена может превышать 50% от окиси этилена;

3) опыт, проведенный в заполненном бусами реакторе, подтверждает цепной характер термического превращения окиси этилена;

4) небольшое количество паров иода увеличило скорость проходящей реакции, значительно увеличив образование пропилена при 450°;

5) можно считать, что при пропускании этилена и окиси этилена термическое расщепление окиси этилена в значительной степени происходит по связи C — C с образованием бирадикалов $H_2\dot{C} - O - \dot{C}H_2$, которые метилируют этилен при одновременном образовании муравьиного альдегида

$$\underset{\diagdown\ \diagup\ O}{H_2C - CH_2} \xrightarrow[>400^\circ]{} H_2\dot{C} - O - \dot{C}H_2 + H_2C = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH = CH_2.$$

Было проведено также два опыта взаимодействия окиси этилена с пропиленом при 350 и 450°; результаты оказались аналогичными опытам

с этиленом: при 350° метилирования пропилена не было, при 450° образование бутилена было обнаружено (табл. 2).

Таблица 2

Взаимодействие окиси этилена с пропиленом. Смесь $C_2H_4O+4C_3H_6$

Условия опыта		Содержание бутилена в газе после реактора, % (по объему)	Расход окиси этилена на образование бутилена, %
t,°C	время пребывания смеси в реакторе, мин.		
350	2,9	0	0
450	2,1	1,2	6

Взаимодействие окиси этилена с ацетиленом

Опыты по взаимодействию окиси этилена с ацетиленом проводились при 400—450°, времени контакта 2—3 мин. и объемном соотношении $\frac{(C_2H_4O)}{(C_2H_2)} = \frac{1}{4}$.

Нагревание окиси этилена с ацетиленом в газовой фазе при высоких температурах приводит к образованию жидкого конденсата, являющегося сложной смесью веществ. Как показал элементарный анализ, эти вещества представляют собой углеводороды, содержащие ненасыщенные связи. Приготовленные бромиды являются твердыми кристаллическими веществами. В табл. 3 приводится состав получаемого конденсата. Для сравнения приведен состав смолы Мейера, получаемой при термической обработке ацетилена при 550—900° и разбавлении инертными газами [15]. Приводится также состав смолы Зелинского, получаемой пропусканием ацетилена над активированным древесным углем при 600° [16].

Таблица 3

Состав конденсата, получаемого при взаимодействии окиси этилена с ацетиленом при 400°

Фракция	Условия перегонки		Количество продуктов, %		
	Давление, мм рт. ст.	t,°C	при нагреве C_2H_2 с окисью этилена	смола Мейера	смола Зелинского
Легкое масло	745	85—105	24	27	49
Среднее масло . . .	12	70—95	16	27	12
Тяжелое масло . . .	12	125—145	12	18	9
Остаток (пек) . . .			45	28	30
Потери			3		

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1) добавка окиси этилена к ацетилену делает последний термически неустойчивым уже при 400°, в то время как без добавки окиси этилена при этой температуре ацетилен устойчив;

2) пиролиз ацетилена в присутствии окиси этилена приводит к образованию жидких и твердых продуктов, выход которых составляет до 25% (весовых) на пропущенный ацетилен;

3) в общих чертах получаемая смесь продуктов сходна с продуктами чисто термического (Мейер) или каталитического (Зелинский) превращений ацетилена.

Взаимодействие окиси этилена с бензолом и толуолом

При проведении опытов с непредельными углеводородами было установлено, что они алкилируются окисью этилена. Поэтому могло показаться, что метилирование бензола окисью этилена в толуол должно происходить без особых трудностей.

С бензолом были проведены опыты при температурах 350, 450, 500 и 550°, содержании окиси этилена 10—18% и времени пребывания смеси в реакторе около 3 мин. Конденсат, полученный при проведении опытов, анализировался разгонкой с дефлегматором.

Главная масса конденсата отгонялась при 79—80° и представляла собой не что иное, как бензол; после этого оставался кристаллический остаток, перегоняющийся при 242—244°.

В одном из опытов, проведенных при 550°, удалось выделить фракцию, кипящую при 105—115° (температура кипения толуола 111°), имеющую коэффициент преломления 1,4988 (коэффициент преломления толуола—1,4968).

Кристаллический осадок, остающийся после отгонки бензола, был очищен от смол перекристаллизацией из спирта и проанализирован. Кристаллы оказались дифенилом (табл. 4).

Таблица 4

Константы кристаллического продукта пиролиза смеси паров бензола и окиси этилена

	Молек. вес	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	d_{20}^{20}	Элементарный анализ, %	
					C, %	H, %
Константы дифенила по литературным данным	154	69,5	251	0,9935	93,5	6,5
Константы продукта пиролиза	156,3	70,5	251	0,9935	93,34	6,71

Во время проведения опытов при 550° было отмечено выделение газа, а при более низких температурах это не наблюдалось.

Вода из поглотителей после пропускания газа содержала уксусный и муравьиный альдегиды (табл. 5).

Аналогичные опыты были проведены со смесями паров толуола с окисью этилена. В этом случае в продуктах реакции был обнаружен в значительных количествах дибензил. Так, при 500° и составе смеси 10% окиси этилена + 90% толуола по весу при продолжительности нагревания от 3 до 4 мин. выход дибензила по пропущенному толуолу состав-

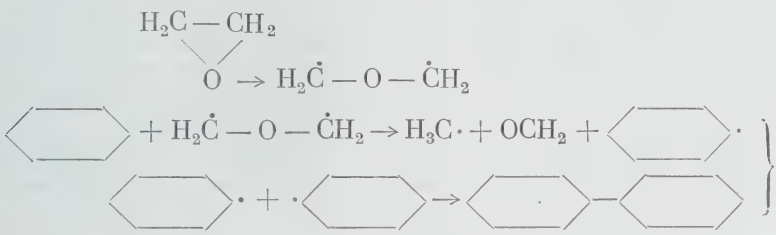
Таблица 5

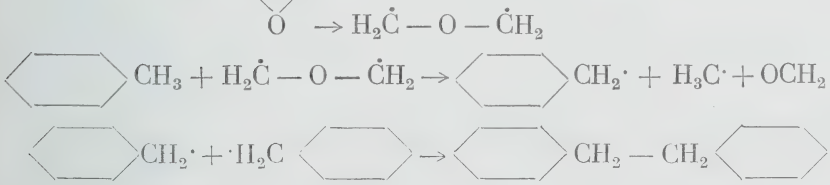
Взаимодействие окиси этилена с бензолом

Состав смеси, % (по весу)		Условия опыта		Содержание в конденсате, %			
C_2H_4O	C_6H_6	t,°C	Время пребывания смеси в реакторе, мин.	дифенил	фракция 105—115°	сумма альдегидов	окись этилена
0	100	350	3,5	0	—	—	—
11,7	88,3	350	3,5	0	—	—	—
0	100	450	3,5	0	—	—	—
11,3	88,7	450	3,4	1,9	—	0,21	0,65
0	100	500	3,8	0	—	—	—
10	90	500	3,1	5,5	0,2	—	—
10	90	500	3,6	6,0	—	0,34	1,56
0	100	550	2,5	3,0	—	—	—
11	89	550	3,5	12,7	0,5	0,17	0,057

лял около 6%, а по прореагировавшему — около 70%. Среди других 30%, несомненно, были и продукты метилирования толуола, но главная и основная реакция, как и в случае с бензолом, была реакция конденсации молекул исходного углеводорода. Окись этилена, повидимому, в обеих последних реакциях облегчала образование радикалов фенила и бензила.

Схематически оба процесса можно изобразить следующим образом:





ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанные выше опыты подкрепляют развитые в начале соображения о том, что молекула окиси этилена при повышенных температурах (выше 400°), подвергаясь пиролизу, первоначально образует бирадикал окиси этилена — диметиленовый эфир.

Этот бирадикал по причинам, аналогичным тем, которые были подробно рассмотрены А. Н. Терениным и указаны нами ранее, приобретает

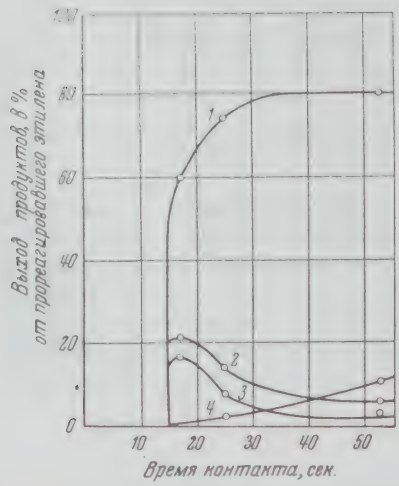
некоторую относительную устойчивость (метастабильность) и потому может накапливаться в заметных концентрациях.

Последнее обстоятельство, на наш взгляд, является решающим, так как обусловливает своеобразие развития многих реакций, протекающих при повышенных температурах, в ходе которых может образовываться окись этилена.

Приведем два относящихся сюда примера.

Объемное некаталитическое окисление этилена

Этот сложный интересный процесс был подробно рассмотрен нами в другом месте [17]. В нем наблюдаются два своеобразных явления. Первое состоит в том, что при окислении смеси из 85% этилена и 10—15% кислорода в широком (диаметром до 60 мм) стеклянном реакторе при 335° наблюдается четко выраженный индукционный период длительностью около 15 сек. В течение этого индукционного периода нельзя заметить образования каких-либо продуктов реакции в аналитически определимых количествах. Вслед за индукционным периодом в продуктах реакции сразу обнаруживается преобладание окиси углерода и муравьиного альдегида, т. е. молекула этилена оказывается расколотой на две части (рисунок).



Влияние времени контакта. 335°, C_2H_4 — 85%; O_2 — 11%; d_p = 46 мм. 1 — CO; 2 — CH_2O; 3 — C_2H_4O; 4 — CO_2

Мы можем теперь объяснить этот своеобразный факт первичным образованием в процессе окисления (вслед за неустойчивыми перекисными соединениями) окиси этилена, которая в данных условиях в большей своей части распадается на бирадикал и тем самым обусловливает разрыв связи между атомами углерода.

Второе интересное явление было впервые описано Ленером [18]. Оно состоит в том, что при проведении процесса окисления этилена при более высоких температурах (450—500°) в продуктах реакции появляются в значительных количествах высшие олефины — пропилен и бутилен. Ленер для объяснения этого факта сделал маловероятное допущение о распаде молекулы этилена на два метиленовых радикала.

В настоящее время на основании наших опытных данных возникновение в продуктах реакции высших олефинов следует также объяснять промежуточным возникновением бирадикала окиси этилена и его взаимодействием при повышенных температурах с молекулами этилена.

Окисление смесей олефиновых и парафиновых углеводородов

Относящийся сюда эффект впервые был описан в 1913 г. Н. М. Кижнером [19]. При окислении жидкой смеси ментена и декана раствором перманганата предельный углеводород декан окислялся не хуже непредельного ментена. При окислении раствором перманганата в тех же условиях одного декана последний не окислялся совсем.

Это наблюдение Кижнера было позднее подтверждено для смесей газообразных углеводородов [20]. Всегда оказывалось, что присутствие олефиновых углеводородов облегчало окисление находившихся с ними в смеси предельных углеводородов и увеличивало выход ценных продуктов окисления, в первую очередь муравьиного и уксусного альдегидов.

Индуцирующий эффект присутствия олефинов при окислении смесей углеводородов используется практикой так называемого «окислительного крекинга». Объяснения эффекту Кижнера следует искать в том, что при окислении олефинов первичным продуктом является α-окись, как это было показано нами в отдельном исследовании [21].

Образующаяся в условиях окисления, а особенно при повышенных температурах, α-окись распадается с образованием бирадикала, который может вступать во взаимодействие с парафиновыми углеводородами и создавать новые радикалы, тем самым инициируя цепной процесс окисления.

Кроме двух приведенных выше примеров во многих других случаях, где при повышенных температурах может присутствовать окись этилена или другие α-окиси, определяющим фактором для развития химических процессов может стать образующийся в таких условиях из окиси этилена радикал $H_2\dot{C} - O - \dot{C}H_2$, т. е. метастабильный бирадикал типа диметиленового эфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. O. Rice, K. K. Rice. The Aliphatic Free Radicals, 1935; Ф. О. Райс, К. К. Райс. Свободные алифатические радикалы. Л., ОНТИ, 1937; F. O. Rice, A. L. Stallbaumer. J. Am. Chem. Soc., **64**, 1527 (1942).
2. W. W. Heckert, E. Mack. J. Am. Chem. Soc., **51**, 2706 (1929).
3. C. J. M. Fletcher. J. Am. Chem. Soc., **58**, 534 (1936); C. J. M. Fletcher, G. K. Rollefson. J. Am. Chem. Soc., **582**, 2135 (1936).
4. M. K. Phibbs, B. Darwent, E. W. R. Steacie. J. Chem. Phys., **16**, 39 (1948); R. Gomer, W. A. Noyes. J. Am. Chem. Soc., **72**, 101 (1950).
5. П. В. Зимаков. Окись этилена. М., Госхимиздат, 1946, стр. 31—37.
6. С. Н. Баранов. Диссертация. Львовский гос. ун-т. 1952.
7. E. W. R. Steacie. Atomic and Free Radical Reactions. 1946; H. J Schumacher. Chemische Gasreaktionen, Band III. Leipzig, 1938; см. также ссылку 2.
8. Thomsen, Burke. Thermochemistry. 1908, стр. 453.
9. Ссылка 5, стр. 34.
10. А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
11. K. H. Mueller, W. D. Walters. J. Am. Chem. Soc., **73**, 1458 (1951).
12. G. H. Twigg. Proc. Roy. Soc., **188 A**, 92 (1946).
13. М. И. Ушаков, Б. М. Михайлов. Журн. общ. химии, **7**, 249 (1937).
14. R. Faull, G. R. Rollefson. J. Am. Chem. Soc., **59**, 361 (1937).
15. R. Meyer, K. Taeger. Ber., **53**, 1261 (1920).
16. Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 264 (1924).
17. Ссылка 5, стр. 133; П. В. Зимаков. Бюлл. Всес. хим. об-ва им. Менделеева, № 8, стр. 10 (1939).
18. S. Lenher. J. Am. Chem. Soc., **53**, 3752 (1931).
19. Н. М. Кижнер. ЖРФХО, **45**, 1788 (1913).
20. В. В. Пигулевский, Л. И. Гуляева. Материалы по крекингу. Химгаз, вып. III, М., ОНТИ, 1936, стр. 153 и сл.
21. П. В. Зимаков, В. А. Покровский. ДАН СССР, **48**, 670 (1945); **63**, 143 (1948).

М. Б. НЕЙМАН, А. Ф. ЛУКОВНИКОВ и Г. И. ФЕКЛИСОВ

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО УГЛЕРОДА C^{14} ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

За последние годы в нашей лаборатории было выполнено несколько работ по исследованию окисления углеводородов в газовой фазе с применением радиоактивного изотопа углерода [1—6].

Определение удельной активности продуктов, получающихся при окислении меченых углеводородов, накладывает дополнительные ограничения при выборе цепного механизма реакции, который наилучшим образом позволяет объяснить качественный и количественный состав продуктов окисления. Кроме того, метод меченых атомов позволяет сделать некоторые заключения о последовательности образования различных продуктов окисления, о происхождении этих продуктов из различных частей молекулы исходного углеводорода и выяснить и другие особенности процесса окисления углеводородов.

Применение радиоактивного углерода для исследования процессов окисления возможно только после проведения методических работ. Во-первых, необходимо иметь в своем распоряжении углеводороды и некоторые промежуточные продукты окисления, меченые C^{14} в определенном месте углеродного скелета. Во-вторых, необходимо иметь надежную методику выделения основных промежуточных продуктов окисления в чистом виде. В-третьих, должны быть разработаны методы возможно более точного определения удельной активности исследуемых соединений.

В настоящем докладе излагаются результаты наших исследований по разработке методики введения радиоуглерода в молекулы органических соединений, методики хроматографического разделения альдегидов и спиртов, методики определения удельной активности паров и газов с помощью счетчика внутреннего наполнения, а также приложения этих методов к исследованию окисления ряда простейших углеводородов нормального строения.

ВВЕДЕНИЕ РАДИОУГЛЕРОДА В МОЛЕКУЛЫ

Исходным продуктом при синтезе меченых C^{14} органических соединений является $BaC^{14}O_3$, при нагревании которого с $PbCl_2$ выделяется $C^{14}O_2$. Действуя меченой углекислотой на магнийгалоидалкилы RMgX, можно получить органические кислоты, меченые в карбоксильной группе. Этим методом нами были получены $CH_3C^{14}OOH$ [7], $C_2H_5 \cdot C^{14}OOH$ и $C_4H_9C^{14}OOH$ [8]. Путем пиролиза бариевых солей органических кислот мы получали симметричные кетоны: $CH_3C^{14}O \cdot CH_3$ [7] и $C_2H_5C^{14}O \cdot C_2H_5$ [8].

Восстановлением меченого ацетона на скелетном никелевом катализаторе был получен меченый изопропиловый спирт $CH_3C^{14}HOH \cdot CH_3$. Дегидратацией изопропилового спирта на окиси алюминия был получен $2C^{14}$-пропен [7]. Путем воздействия PJ_3 на $CH_3 \cdot C^{14}HOH \cdot CH_3$ был получен $(CH_3)_2C^{14}HJ$, из которого через магнийиодалкил был приготовлен $2C^{14}$-пропан. Восстановлением меченого диэтилкетона на меднохромовом катализаторе мы получили $3C^{14}$-пентан [8]. Восстановлением на том же катализаторе этилового эфира меченой валериановой кислоты был получен $1C^{14}$-пентан [8].

Восстанавливая $C^{14}O_2$ литийалюминийгидридом, мы получили $C^{14}H_3OH$, из которого воздействием HJ был получен $C^{14}H_3J$. Действуя на комплекс $C^{14}H_3MgJ$ формальдегидом, мы получили $C^{14}H_3CH_2OH$ [9]. Изотопный изомер этилового спирта $CH_3 \cdot C^{14}H_2OH$ был получен из меченого уксуснoэтилового эфира путем восстановления его литийалюминийгидридом [10]. Путем каталитического окисления меченого метилового спирта кислородом воздуха мы получили меченый формальдегид.

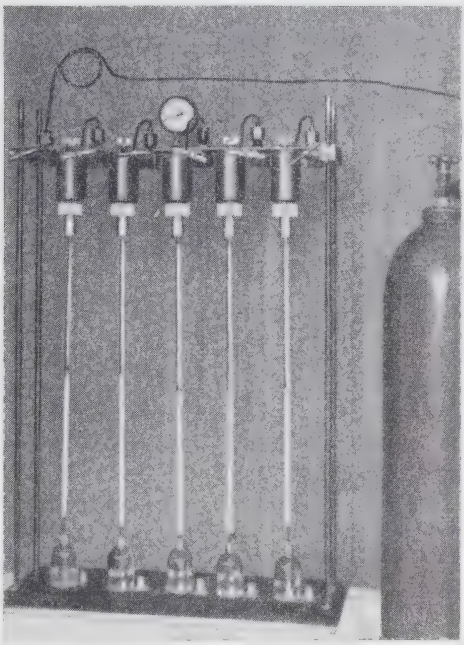


Рис. 1. Установка на пять колонок для хроматографического разделения смесей веществ при повышенном давлении

Окисляя изотопные изомеры этилового спирта хромовой кислотой, мы получили изотопные изомеры ацетальдегида [9]. Структура меченого ацетальдегида была проверена деградацией последнего. Из меченого иодистого метила через $C^{14}H_3MgJ$ путем воздействия на последний бромистым аллилом мы получили $C^{14}H_3 \cdot CH_2CH = CH_2$, при гидрировании которого на никелевом катализаторе был получен $1C^{14}$-бутан [11].

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЬДЕГИДОВ И СПИРТОВ

В наших предыдущих работах были описаны применявшиеся нами методы выделения из продуктов окисления окислов углерода и альдегидов. В частности, для решения последней задачи мы разработали химический метод разделения димедоновых производных формальдегида и ацетальдегида [4], а также метод разделения 2,4-динитрофенилгидразонов при помощи бумажной хроматографии [12]. Димедоновый метод позволяет вполне удовлетворительно решить задачу выделения двух простейших альдегидов, но не пригоден для выделения более сложных альдегидов. Метод бумажной хроматографии позволяет разделять лишь минимальные количества смесей порядка 1—2 мг. Поэтому мы поставили ряд опытов по разделению смеси 2,4-динитрофенилгидразонов на хроматографической колонке, заполненной силикагелем. Возможность хроматографического разделения бинарных смесей 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов

на колонке из силикагеля, смешанного с кизельгуром, была доказана Робертсом и Грином [13], а на бентонитовой колонке—Уайтом [14].

Мы нашли, что мелкопористый технический силикагель хорошо адсорбирует гидразоны из их растворов в петролейном эфире. Адсорбционная способность силикагеля увеличивается после обработки HNO_3 и при нагревании в токе кислорода при 500—600°. Для элюирования мы применяли петролейный эфир с примесью 3—5% этилового эфира или 1—3% ацетона. Элюент продавливался через колонку сжатым азотом. Для работы применялась установка, общий вид которой представлен на рис. 1. Результаты измерения скоростей передвижения индивидуальных соединений представлены на рис. 2, где нанесены положения краев полос гидразонов в различные моменты времени. Как видно из рисунка, разделение гидразонов высших альдегидов может быть осуществлено на колонках длиной порядка 10—15 см. Разделение гидразонов формальдегида и ацетальдегида может быть достигнуто на более высоких колонках порядка 20—30 см. На такой колонке удается надежно разделить на отдельные фракции 5—10 мг четырехкомпонентной смеси. Чистота разделения была проверена радиохимическим методом путем введения в смесь 2,4-динитрофенилгидразона меченого ацетальдегида. Удельные активности выделенных в этом опыте производных формальдегида, пропионового и масляного альдегидов были пренебрежимо малы.

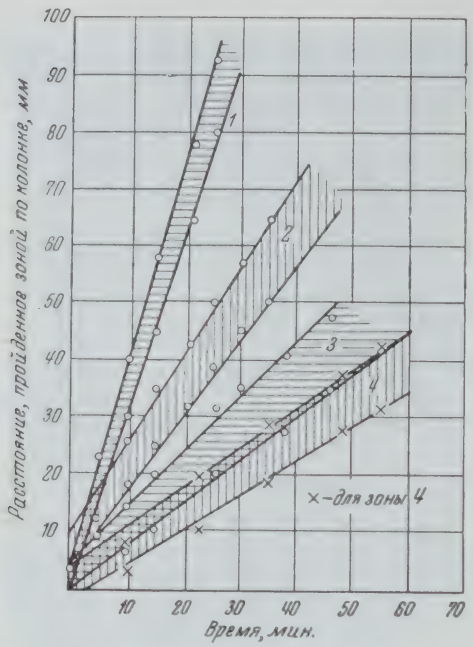


Рис. 2. Скорости перемещения вдоль колонки зон индивидуальных 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов при элюировании петролейным эфиром с 4%-ной добавкой серного эфира.

1 — гидразон масляного альдегида; 2 — гидразон пропионового альдегида; 3 — гидразон ацетальдегида; 4 — гидразон формальдегида

До последнего времени мы не имели возможности исследовать удельную активность спиртов, образующихся при окислении углеводородов, так как мы не располагали методом выделения и разделения этих продуктов в чистом виде. Ниже описаны результаты наших опытов по разработке хроматографического разделения 3,5-динитробензоатов спиртов. В литературе имеется указание на возможность разделения этих соединений на колонке, заполненной смесью силикагеля с кизельгуром [15].

Для наших опытов мы пользовались установкой и методикой разделения, описанной выше. Для элюирования применялись те же растворители. Вследствие того, что 3,5-динитробензоаты спиртов бесцветны, для обнаружения зон мы прибегали к способности бензоатов поглощать ультрафиолетовую часть спектра. Применявшийся для этих опытов силикагель мы окрашивали родамином 6Ж, который сильно люминесцирует под влиянием ультрафиолетовых лучей. Вследствие поглощения этих лу-

чей бензоатами темные полосы последних четко выделялись на фоне флюоресцирующего в ультрафиолетовых лучах родамина.

Результаты наших опытов по исследованию скоростей передвижения бензоатов простейших спиртов приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что скорость передвижения индивидуальных бензоатов растет при увеличении молекулярного веса. Это позволяет добиться четкого разделения 100 мг трехкомпонентной смеси на колонке высотой 25 см. Полнота разделения 3,5-динитробензоатов определялась по температурам плавления отдельных фракций, а также по неизменности точек плавления проб смешения. Следует отметить трудность разделения 3,5-динитробензоатов н. пропилового, изопропилового и н. бутилового спиртов, которые передвигаются с близкими скоростями. В нескольких опытах чистота разделения была проверена радиохимическим методом. Для этой цели в смесь, подлежащую разделению, вводился 3,5-динитробензоат меченого этилового спирта с удельной активностью 500 имп/мин·мг. Удельная активность выделенных в этих опытах бензоатов метилового и пропилового спиртов не превышала 1—2 имп/мин·мг. Для измерения удельной активности гидразоны альдегидов и бензоаты спиртов, выделенные хроматографическим путем, наносились равномерным слоем на алюминиевые диски. Радиоактивность измерялась с помощью торцового счетчика, причем вводились поправки на самопоглощение.

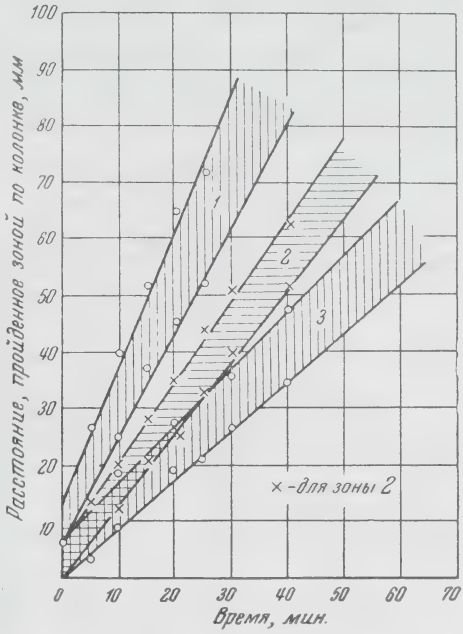


Рис. 3. Скорости перемещения вдоль колонки зон индивидуальных 3,5-динитробензоатов спиртов при элюировании петролейным эфиром с 2%-ной добавкой серного эфира.

1 — бензоат н. пропилового спирта; *2* — этилового спирта; *3* — метилового спирта

ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ ПРИ ПОМОЩИ СЧЕТЧИКА ВНУТРЕННЕГО НАПОЛНЕНИЯ

При измерении с помощью торцового счетчика удельной активности газов или паров, например CO, CO_2 и углеводородов, эти соединения приходится переводить в $BaC^{14}O_3$, что сопряжено с дополнительными операциями, увеличивающими погрешность измерения. Поэтому мы провели работу по изготовлению счетчика внутреннего наполнения, пригодного для непосредственного измерения радиоактивности газообразных продуктов.

В литературе имеются указания на возможность изготовления таких счетчиков. Были описаны счетчики для измерения радиоактивности углекислоты, в которых в качестве рабочей смеси применялись: смесь CO_2 и CS_2 [16], чистый пропан [17] или бутан [18].

Использование бутана или пропана в качестве рабочей смеси счетчика может решить задачу измерения радиоактивности углеводородов без переведения последних в $BaCO_3$.

Для сооружения такого счетчика мы использовали счетчики типа АММ-4 заводского изготовления. Эти счетчики имеют диаметр 20 мм, катодный объем около 30 см³ и катод из коллоидальной меди.

К счетчику мы припаивали шлиф, через который вводили внутрь счетчика газы и с помощью которого счетчик присоединялся к вакуумному устройству, позволявшему производить откачку и заполнение счетчика.

Общий вид установки со счетчиком внутреннего наполнения схематически представлен на рис. 4.

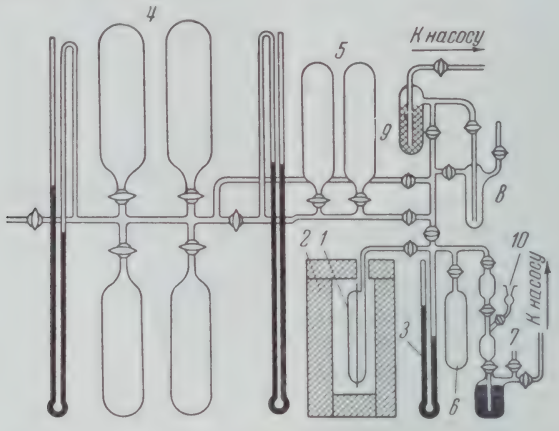


Рис. 4. Схема установки счетчика внутреннего наполнения.

1 — счетчик; *2* — свинцовый домик; *3* — манометр; *4* — колбы для хранения углеводородов; *5* — колбы для хранения стандартных активных газов; *6* — колбочка для исследуемого газа; *7* — ртутный насос; *8* — ловушка для собирания газов после измерения; *9* — ловушка с активированным углем; *10* — шлиф

Было исследовано поведение счетчика при применении различных рабочих смесей. Мы сняли характеристики при заполнении счетчика различными чистыми предельными и непредельными углеводородами, их смесями и смесями с углекислотой. Было найдено, что счетчик имеет хорошую характеристику при заполнении его любым предельным углеводородом.

Следует отметить, что при повышении давления углеводорода в счетчике порог счета смещается в область высоких напряжений. В качестве примера на рис. 5 приводим зависимость характеристик счетчика от давления бутана.

Из рисунка видно, что счетчик имеет достаточно длинное плато в большом диапазоне давлений.

Бóльшая часть опытов производилась при давлении 80 мм рт. ст. Давление измерялось по ртутному манометру с помощью катетометра, дающего возможность производить отсчеты с точностью до 0,02 мм.

При давлении 80 мм рт. ст. была проверена линейность работы счетчика. Для этого в счетчик вводились разные количества меченого бутана, который разбавлялся в счетчике неактивным бутаном до общего давления 80 мм рт. ст. Результаты этих опытов представлены на рис. 6

(см. кривую *1*). Как видно из рисунка, число регистрируемых счетчиком распадов растет линейно с увеличением парциального давления меченого бутана.

Такая же линейность наблюдается при введении в бутан меченого пропилена и меченой углекислоты, как видно из рассмотрения рис. 6 (кривые *2* и *3*).

Следует отметить, что добавки олефинов и углекислоты к бутану в количествах более 30% от общего давления сокращают плато, что несколько затрудняет измерения. Однако практически почти никогда

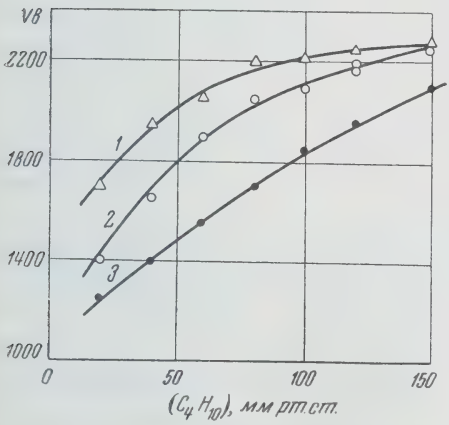


Рис. 5. Зависимость характеристики счетчика от давления бутана.

1 — конец плато; *2* — начало плато; *3* — пороговое напряжение

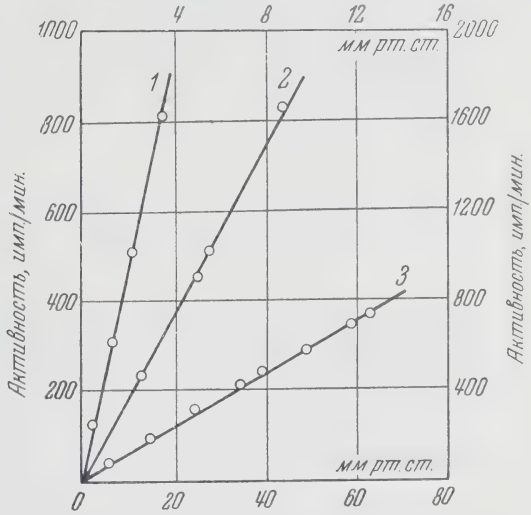


Рис. 6. Зависимость скорости счета от парциального давления радиоактивного газа при общем давлении газовой смеси 82 мм рт. ст.

1 — двуокись углерода; *2* — $2C^{14}$-пропен (верхняя и правые шкалы); *3* — $1C^{14}$-бутан (левая и нижняя шкалы)

не требуется вводить в счетчик меченые соединения в количествах, превышающих 20 мм рт. ст.

Описанный счетчик внутреннего наполнения по сравнению с торцовым счетчиком характеризуется большей чувствительностью.

Для примера в табл. 1 приведены сравнительные измерения одного и того же образца меченой углекислоты с помощью торцового счетчика ТМ-20 и с помощью изготовленного нами счетчика с бутановым наполнением.

Как видно из таблицы, счетчик внутреннего наполнения более чувствителен, чем торцовый счетчик, что очень удобно при работе с препаратами, характеризующимися малой удельной активностью.

Другим, важным преимуществом счетчика внутреннего наполнения является то, что для газообразного образца требуется значительно меньшее количество вещества. Общее количество измеряемого вещества зависит от объема счетчика и коммуникаций, подводящих измеряемый газ в счетчик. Устройство нашей установки позволяет производить 5—6 измерений образца углеводорода или углекислоты, имеющейся в количестве не более 1 мл.

Таблица 1

Сравнительное измерение активности образца $C^{14}O_2$ счетчиком ТМ-20 и счетчиком внутреннего наполнения

Торцовый счетчик			Счетчик внутреннего наполнения		
Вес образца $BaCO_3$, мг	Активность образца, имп/мин	Удельная активность, имп/мин·мг	Давление $C^{14}O_2$, мм рт. ст.	Активность образца, имп/мин	Удельная активность, имп/мин·мг
1,7	17±2	13,2	3,35	261±4	77,9±1,4
4,7	32±2	12,6	6,80	533±7	78,5±1,1
16,6	47±3	13,6	7,75	610±9	78,7±1,2
17,9	46±3	13,3	11,35	874±10	77,1±0,9
22,5	46±3	13,3	13,32	1041±11	78,2±0,8
Среднее . . .		13,2±0,8	Среднее . . .		78,1±0,8

Кроме того, при пользовании счетчиком внутреннего наполнения отпадает необходимость приготовления твердых образцов, нестандартность поверхности которых обычно увеличивает погрешность измерений.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Используя описанные выше методы, мы выделили и идентифицировали некоторые продукты низкотемпературного окисления пропилена, пропана, бутана и пентана. Окисление во всех случаях производилось статическим методом в стеклянном реакционном сосуде. Исследование окисления производилось как в области холодного пламени (бутан и пентан), так и в области медленного окисления (пропилен и пропан). Во всех случаях в продуктах реакции содержались окись углерода и сравнительно небольшое количество CO_2. Альдегиды мы выделяли либо в виде димедоновых призводных, либо в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. Спирты выделялись в виде 3,5-динитробензоатов. Разделение производных альдегидов и спиртов производилось, как описано выше.

Сводка результатов, полученных нами при разделении альдегидов, образующихся в процессе окисления пропилена, пропана и бутана, приведена в табл. 2, в которой наличие альдегидов обозначено знаком «плюс», отсутствие — знаком «минус».

Как видно из таблицы, при окислении всех исследованных углеводородов образуется сравнительно большое количество формальдегида, а также ацетальдегид. При окислении пропана образуется также пропионовый альдегид, а при окислении бутана — пропионовый и масляный. Весьма вероятно, что при окислении пентана также образуются высшие альдегиды, но мы этот вопрос не исследовали. Новым, до сих пор не отмечавшимся в литературе фактом является наличие в продуктах окисления всех углеводородов α-окси- и α-кетоальдегидов. Как известно, эти вещества с 2,4-динитрофенилгидразином образуют труднорастворимые в спирте озазоны. Нам удалось выделить хроматографическим и химическим путями такие озазоны из продуктов окисления всех исследованных углеводородов. В отличие от гидразонов озазоны весьма трудно растворяются

Таблица 2

Альдегиды, образующиеся при окислении углеводородов

Альдегид	Окисляемый углеводород			
	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
CH_2O	++	++	++	++
CH_3CHO	+	+	+	+
C_2H_5CHO	—	+	+	?
C_3H_7CHO	—	—	+	?
Оксиальдегиды . .	+	+	+	+

в спирте, чрезвычайно медленно передвигаются при хроматографическом разделении и при действии на них спиртовой щелочи дают синее окрашивание.

В продуктах окисления пропилена мы обнаружили два озазона с различными температурами плавления: один из них является озазоном глицеринового альдегида, а другой, повидимому, — озазоном пировиноградного альдегида [4].

Весьма вероятно, что эти оксиальдегиды образуются из акролеина. Если это так, то пропилен может окисляться по двум параллельным путям согласно схеме

$$CH_2 = CH \cdot CH_3 \begin{array}{l} \nearrow CH_2O + CH_3CHO \\ \searrow CH_2 = CH \cdot CHO \end{array}$$

Озазоны, получающиеся из продуктов окисления пропана, бутана и пентана, нам до сих пор идентифицировать не удалось, так как они не являются индивидуальными продуктами, а представляют собой более или менее сложные смеси, что было доказано методом их хроматографического разделения.

Разработанный нами метод выделения спиртов мы применили для исследования спиртов, образующихся при окислении пропилена и бутана. Наши опыты показали, что в продуктах окисления пропилена содержится только метиловый спирт, о чем можно было судить по хроматограмме, а также по температуре плавления его 3,5-динитробензоата (104°), которая не изменилась при добавлении к нему равного количества 3,5-динитробензоата метилового спирта.

При хроматографическом разделении 3,5-динитробензоатов, полученных из продуктов окисления бутана, мы обнаружили четыре фракции. Одна из них имела температуру плавления 62°, что отвечает температуре плавления производного н. бутилового спирта; при добавлении 3,5-динитробензоата н. бутилового спирта температура не изменялась.

Вторая и третья фракции имели температуры плавления 98 и 109°, что весьма близко к температурам плавления производных этилового и метилового спиртов. Таким образом, можно считать доказанным, что при окислении бутана получаются метиловый, этиловый и бутиловый спирты, причем последний в сравнительно большом количестве.

Четвертая фракция отвечает неидентифицированному нами продукту, который движется при хроматографическом разделении с весьма малой скоростью и имеет температуру плавления 132°. Возможно, что этот продукт является дибензоатом неизвестного гликоля, образующегося при окислении бутана. Этот вопрос подлежит дальнейшему исследованию.

Для выяснения вопроса о том, из каких частей углеродной цепи пропилена образуются различные продукты его окисления, мы провели несколько серий опытов по окислению $2C^{14}$-пропена. Некоторые продукты окисления, а именно: формальдегид, ацетальдегид, глицериновый альдегид, CO и CO_2, были выделены в чистом виде, после чего была определена их удельная радиоактивность. Кроме того, была определена удельная активность исходного $2C^{14}$-пропена. Результаты наших определений удельной активности в расчете на один атом углерода в относительных процентах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Относительная удельная активность продуктов окисления эквимолекулярной смеси $2C^{14}$-пропена с кислородом при 350° и $p_0 = 290$ мм рт. ст. Пробы отобраны через 4,5 мин. после начала опыта. За 100% принята активность C_3H_6

№ опыта	CH_2O	CH_3CHO	Глицериновый альдегид	CO	CO_2
1	4,0	98	100	30	44
2	4,7	97	100	33	40
3	4,0	96	100	25	38

Из таблицы видно, что в соответствии с ожиданиями относительные удельные активности уксусного и глицеринового альдегидов близки к 100%. Относительная удельная активность формальдегида близка к 4%, откуда следует, что небольшая часть формальдегида образуется не из крайних, а из среднего атома пропилена. Это можно объяснить либо тем, что некоторая часть формальдегида является продуктом окисления этилена, получающегося в небольших количествах при окислении пропилена [19], либо образованием активного формальдегида при окислении $CH_3C^{14}HO$, который является одним из основных продуктов окисления $2C^{14}$-пропена.

Как показал Г. И. Феклисов [20], при окислении ацетальдегида формальдегид образуется не только из метильной, но также и из карбонильной группы ацетальдегида.

Из сопоставления 5 и 6-го столбцов табл. 3 следует, что относительная удельная активность CO_2 приблизительно на 30% превышает относительную удельную активность CO. Это значит, что CO_2 образуется не только из CO, но также в результате непосредственного окисления карбонильной группы альдегидов.

Основные черты цепного механизма окисления пропилена, повидимому, правильно отражены в схеме, предложенной В. Я. Штерном и С. С. Поляк [21]. Однако некоторые выводы из этой схемы противоречат новым, установленным нами фактам. Так, из упомянутой схемы следует, что из среднего атома углерода молекулы пропилена должно образоваться 25% формальдегида, в то время как на самом деле из этого

атома образуется лишь 4% формальдегида. Кроме того, схема не учитывает образования метилового спирта и глицеринового альдегида, а также образования CO и CO_2 при вторичном окислении альдегидов. Таким образом, схема упомянутых авторов должна быть переработана и согласована с результатами наших опытов.

Описанные опыты показывают, какую важную роль, наряду с другими методами, может играть метод меченых атомов при установлении радикально-цепного механизма реакции.

Приведенные выше в табл. 2 результаты наших опытов по исследованию содержания альдегидов в продуктах окисления пропана, бутана и пентана позволяют предположить, что при окислении нормального углеводорода, содержащего в молекуле n углеродных атомов, образуются всевозможные альдегиды, содержащие от 1 до n атомов углерода в молекуле.

Этот факт можно объяснить при помощи теории деструктивного окисления, выдвинутой 25 лет назад Попом, Дикстра и Эдгаром [22]. Для проверки этой теории мы поставили специальные опыты, описанные ниже.

О ТЕОРИИ ДЕСТРУКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Согласно теории деструктивного окисления, молекула углеводорода начинает окисляться с конца углеродной цепочки и по мере окисления постепенно распадается, отщепляя окись углерода и воду. Так, например, схема деструктивного окисления пентана будет выглядеть следующим образом:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2C{<}^{O}_{H} + H_2O;$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C{<}^{O}_{H} + O_2 \rightarrow H_2O + CO + CH_3CH_2CH_2C{<}^{O}_{H};$$

$$CH_3CH_2CH_2C{<}^{O}_{H} + O_2 \rightarrow H_2O + CO + CH_3CH_2C{<}^{O}_{H};$$

. . . . . .

$$CH_3C{<}^{O}_{H} + O_2 \rightarrow H_2O + CO + H\cdot C{<}^{O}_{H}.$$

Теория деструктивного окисления широко распространена в науке. Ее сторонником был академик С. С. Наметкин [23]. В одной из работ последних лет эту теорию использовал Норриш [24], который привлек для ее обоснования большой экспериментальный материал, полученный с использованием новых разнообразных методов физико-химического анализа.

Однако, отражая факт образования альдегидов, воды и окиси углерода, теория вовсе не показывает путей, по которым образуются при окислении углеводородов спирты, перекиси, менее сложные углеводороды, в том числе олефины, и ряд других продуктов.

Это обстоятельство заставило нас провести работу по проверке справедливости теории деструктивного окисления с применением метода меченых атомов.

Из рассмотрения схемы деструктивного окисления видно, что в случае справедливости теории формальдегид может образоваться только из конечного, а ацетальдегид — только из двух крайних углеродных атомов окисляющейся молекулы. Именно эти положения и были подвергнуты экспериментальному исследованию. Для того, чтобы установить, из каких атомов молекулы углеводорода образуются формальдегид и ацетальдегид, мы синтезировали, как описано выше, $2C^{14}$-пропан, $1C^{14}$-бутан, $1C^{14}$-пентан и $3C^{14}$-пентан. Радиоактивные изомеры пропана, бутана и пентана были подвергнуты окислению молекулярным кислородом при 305—340° и давлении газовой смеси 200—220 мм рт. ст. в стеклянном сосуде в статических условиях. Из продуктов окисления формальдегид и ацетальдегид выделялись в виде димедоновых производных. После очистки и перекристаллизации димедонаты альдегидов подвергались радиометрическим исследованиям.

Удельные активности формальдегида и ацетальдегида, образовавшихся при окислении углеводородов, меченых радиоуглеродом в разных частях углеродной цепи, были использованы нами для расчета вероятностей образования этих соединений из различных углеродных атомов исходной молекулы.

Найденные значения вероятностей (в %) образования формальдегида и ацетальдегида приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Вероятности образования CH_2O из различных углеродных атомов молекулы углеводорода

Углеводород	Порядковый номер атома углерода					Сумма вероятностей
	1	2	3	4	5	
пропан	39	22	39	—	—	100
н. бутан	22	28	28	22	—	100
н. пентан	16	26,5	13	26,5	16	100

Таблица 5

Вероятности образования CH_3CHO из различных углеродных атомов углеводорода

Углеводород	Углеродные атомы				Сумма вероятностей
	1—2	2—3	3—4	4—5	
н. бутан . .	41	18	41	—	100
н. пентан .	43	9	9	43	104

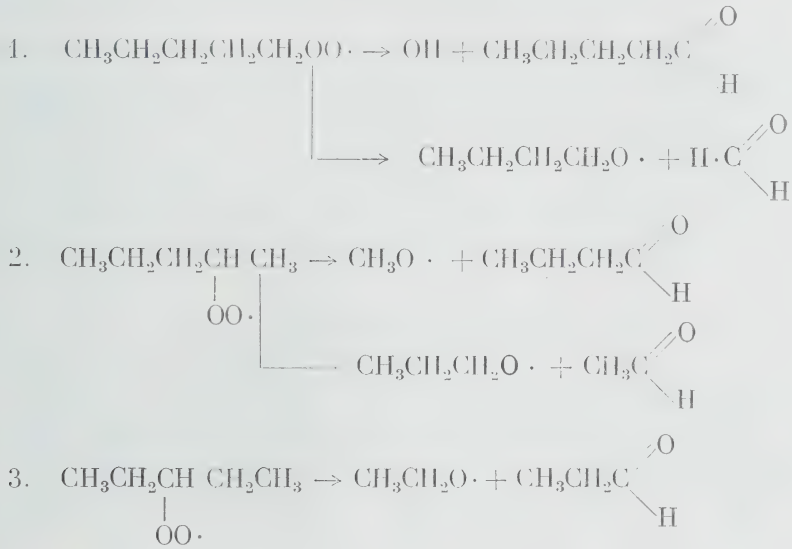
Как видно из табл. 4, формальдегид образуется не только из крайних атомов молекулы углеводорода. В случае окисления бутана и пентана он чаще образуется из второго атома углерода. Этот экспериментальный факт находится в резком противоречии с теорией деструктивного окисления.

Точно так же и ацетальдегид, как это следует из данных табл. 5, может образовываться не только из двух крайних атомов окисляющейся молекулы, но и из средних атомов.

Таким образом, несмотря на, казалось бы, надежное обоснование теории деструктивного окисления, она в результате наших исследований теряет, как нам кажется, право на существование.

Мы считаем, что известные в настоящее время факты, наблюдавшиеся при окислении углеводородов, могут быть лучше всего объяснены с точки зрения радикально-цепной схемы окисления, развиваемой академиком Н. Н. Семеновым [25].

В соответствии с этой схемой различные углеводородные радикалы, сталкиваясь с молекулами кислорода, могут привести к образованию перекисных радикалов, которые при своем распаде могут образовывать разнообразные спиртовые радикалы и альдегиды. Так, например:



Этот радикально-цепной механизм окисления, обоснованный Н. Н. Семеновым, хорошо объясняет наличие в продуктах окисления всей гаммы альдегидов, которые получаются при учете различных радикалов, начинающих цепь окисления.

Для объяснения открытого нами факта возможности образования формальдегида из всех атомов углеродной цепи окисляющейся молекулы мы считаем необходимым дополнить эту схему реакциями распада спиртовых радикалов. По нашему мнению, спиртовые радикалы могут не только присоединять водород с образованием молекулы спирта, но также и распадаться с образованием формальдегида по реакции

$$R\cdot CH_2O\cdot \rightarrow R + CH_2O.$$

Этот распад почти термонейтрален и, во всяком случае, не связан с большим отрицательным тепловым эффектом. Мы полагаем, что относительная вероятность этой реакции возрастает по мере усложнения радикала R. Такое предположение объясняет возможность образования формальдегида из всех углеродных атомов углеводорода, а также позволяет понять, почему в продуктах окисления сложных углеводородов удается обнаружить значительные количества метилового и этилового спиртов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы хроматографического разделения производных альдегидов и спиртов, образующихся при окислении меченых углеводородов.

2. Разработан метод измерения радиоактивности углеводородов и окислов углерода при помощи счетчика внутреннего наполнения.

3. Показано, что при окислении углеводородов, наряду с альдегидами с различной длиной углеродного скелета, образуются α-оксиальдегиды.

4. Показано, что формальдегид и ацетальдегид образуются из различных частей молекулы окисляющегося углеводорода, что находится в непримиримом противоречии с теорией деструктивного окисления углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Луковников. Рефераты докладов на Всесоюзном совещании по окислению углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1951.
2. М. Б. Нейман. Рефераты докладов на Всесоюзном совещании по окислению углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1951. См. также сб. «Проблемы окисления углеводородов». М., Изд-во АН СССР, 1954.
3. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов. ДАН СССР, **90**, 583 (1953).
4. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман. ДАН СССР, **91**, 581 (1953).
5. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов. ДАН СССР, **91**, 877 (1953).
6. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов. ДАН СССР, **91**, 1137 (1953); М. Б. Нейман. Журн. физ. химии, **28**, 1235 (1954).
7. М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Б. З. Иофа. ДАН СССР, **78**, 493 (1951).
8. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, А. А. Баг, Л. М. Родионова, И. С. Самоукина, Н. В. Близняк. ДАН СССР, **88**, 297 (1953).
9. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов. ДАН СССР, **87**, 605 (1952).
10. Г. И. Феклисов. Изв. АН СССР, ОХН, 587 (1953).
11. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов. Изв. АН СССР, ОХН, 1129 (1953).
12. М. Б. Нейман, В. Н. Левковский, А. Ф. Луковников. ДАН СССР, **81**, 841 (1951).
13. J. D. Roberts, Ch. Green. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 335 (1946).
14. J. W. Withe. Anal. Chem., **20**, 726 (1948).
15. J. W. Withe, E. C. Dryden. Anal. Chem., **20**, 853 (1948).
16. S. Brown, W. Miller, J. Sci. Instrum., **18**, 496 (1947).
17. B. Fontano. J. Am. Chem. Soc., **64**, 2503 (1942).
18. T. Powell, E. Reid. J. Am. Chem. Soc., 67, 1020 (1945).
19. С. С. Поляк, В. Я. Штерн. Журн. физ. химии, **27**, 341 (1953).
20. Г. И. Феклисов. Диссертация. Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1953.
21. В. Я. Штерн, С. С. Поляк. ДАН СССР, **84**, 161 (1952).
22. J. C. Pope, F. J. Dykstra, G. Edgar. J. Am. Chem. Soc., **51**, 1875, 2203, 2213 (1929).
23. С. С. Наметкин. Химия нефти. М., ГОНТИ, 1939.
24. H. C. Bailey, R. W. Norrish. Proc. Roy. Soc., A **212**, 311 (1952).
25. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951).

В. Я. ШТЕРН

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА И ПРОПАНА

В течение последних лет нами было проведено исследование окисления пропилена и пропана в статических условиях. Задачей исследования было детальное изучение изменения концентраций исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов на протяжении всей реакции. При этом мы добивались полного сведения материального баланса по продуктам реакции. Это впервые дало возможность проверить предложенные радикально-цепные схемы окисления сравнением вычисленных по ним и аналитически определенных количеств конечных продуктов.

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА

Были изучены: верхнетемпературное (370°; $P_{нач} = 220$ мм рт. ст.) и холоднопламенное (300°; $P_{нач} = 320$ мм рт. ст., три холодных пламени) окисление смеси $C_3H_6 + O_2$ [1, 2]. В обоих случаях были найдены одни и те же продукты реакции: перекиси, HCHO, CH_3CHO, HCOOH, C_2H_4, CO, CO_2, H_2O. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при верхнетемпературном и холоднопламенном

Таблица 1

Состав смеси по окончании реакции окисления пропилена

	Объемные проценты к исходному C_3H_6								
	C_3H_6 остаточн.	O_2 остаточн.	HCHO	CH_3CHO	HCOOH	C_2H_4	CO	CO_2	H_2O
Верхнетемпературное окисление смеси $C_3H_6+O_2$; 370°; $P_{нач}$=220 мм рт. ст. . . .	52	11,4	26,2	12,4	5,7	9,75	47	10,5	57,5
Холоднопламенное окисление смеси $C_3H_6+O_2$; 300°; $P_{нач}$=320 мм рт. ст.	54	8,2	17[1]	7,7	2,25	6,15	43,7	14,6	58,5

[1] Предполагается, что 24% HCHO (от исходного C_3H_6) полимеризовались.

окислениях представлена на рис. 1 и 2. Баланс по продуктам удалось свести для верхнетемпературного окисления. Для холоднопламенного окисления баланс сводится только в том случае, если предположить, что часть образующегося формальдегида полимеризуется (в количестве,

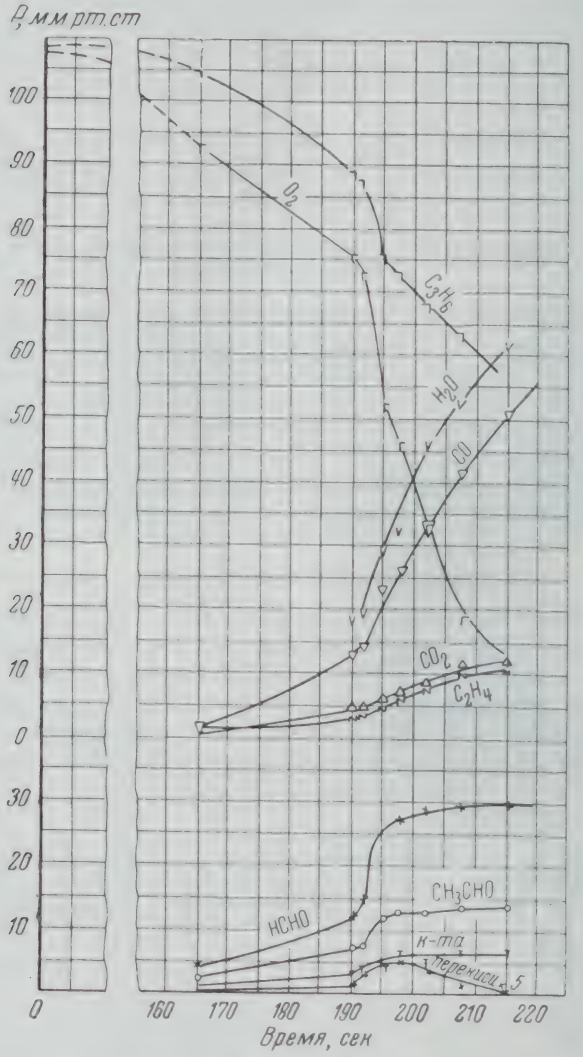


Рис. 1. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при верхнетемпературном окислении смеси $C_3H_6 + O_2$; 370°; $P_{нач.} = 220$ мм рт. ст.

отвечающем количеству недооткрытого анализом углерода). Выходы веществ, получаемые в конце реакции, приведены в табл. 1.

Было найдено, что в противоположность общепринятой точке зрения существует значительное сходство в химизме окислительных процессов верхнетемпературной и холоднопламенной реакций. Действительно, в обоих случаях: а) расходование исходных веществ и накопление конечных идет на протяжении всей реакции и прекращается лишь с ее окончанием;

при этом в обеих температурных областях на одно и то же количество израсходованного C_3H_6 расходуются одинаковые количества O_2; б) окисление C_3H_6 на всем протяжении сводится в общих чертах к переводу

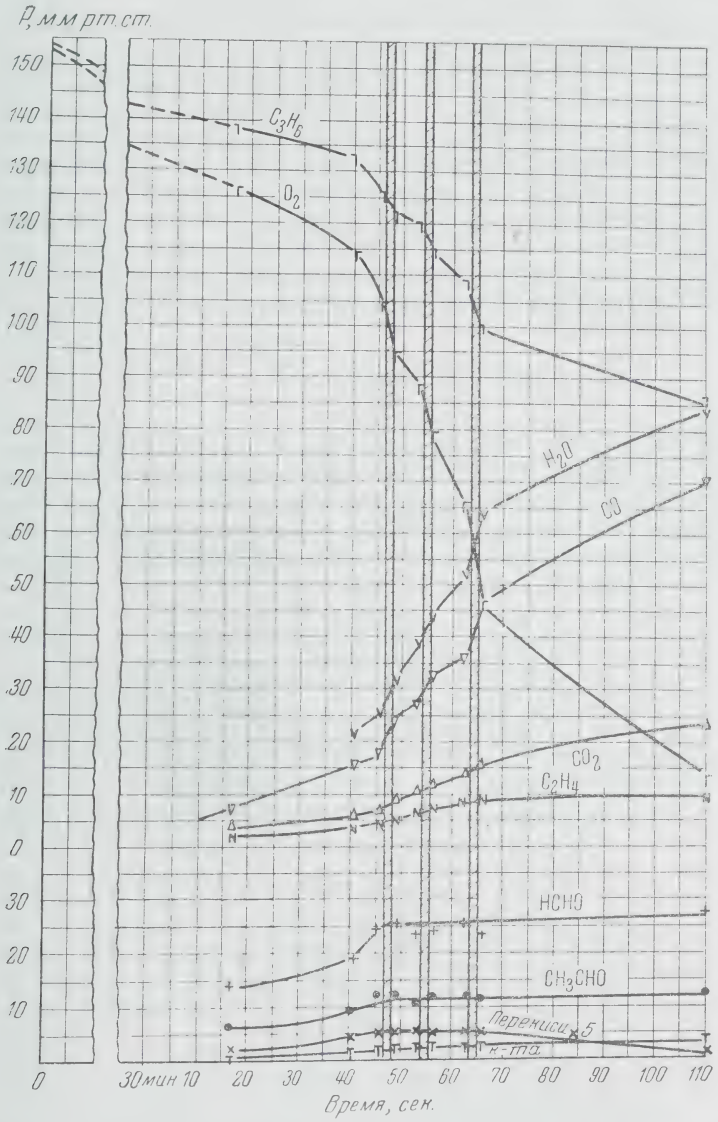


Рис. 2. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при холоднопламенном окислении смеси $C_3H_6 + O_2$; 300°; $P_{нач.} = 320$ мм рт. ст.

в C_2H_4 и альдегиды (HCHO и CH_3CHO) и окислению последних в CO, CO_2 и H_2O; в) количество образующихся перекисей очень мало (порядка 0,3% от исходной смеси) и примерно на 80% состоит из H_2O_2 и на 20% из алкильных перекисей; г) к моменту достижения максимальной

скорости реакции $w_{макс}$, вычисленной по изменению давления Δp[1] (этот момент для верхнетемпературной реакции совпадает с моментом достижения $w_{макс}$ по расходу O_2 и C_3H_6, а для холоднопламенной — с моментом возникновения 1-го холодного пламени), достигаются максимальные концентрации альдегидов и перекисей; начиная с этого момента и вплоть до конца реакции, эти количества альдегидов сохраняются неизменными, количество перекисей убывает до нуля; д) сумма молекулярных количеств $CO + CO_2$ равна на всем протяжении реакции числу молей образующейся H_2O.

Опытами по кинетическому методу (заключающемуся в прерывании реакции, выдержке реагирующей смеси в промежуточном сосуде при комнатной температуре и возвращении ее в условия прерванной реакции) и с искусственными смесями (идентичными реальной, частично прореагировавшей смеси [3]) показано, что веществом, обусловливающим при окислении C_3H_6 вырожденное разветвление, является CH_3CHO. Найдено, что добавка к исходной смеси CH_3CHO не увеличивает выхода HCHO.

Схема [4]

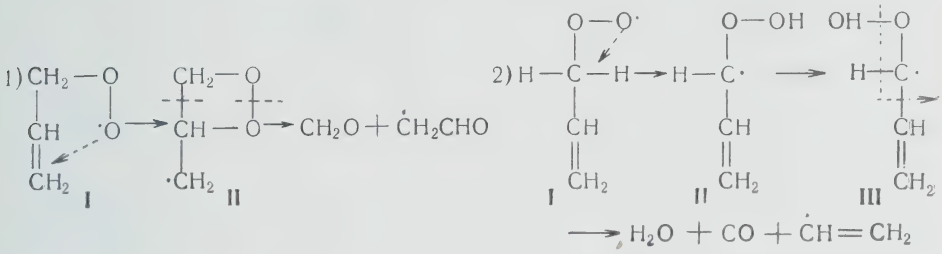
При составлении схемы помимо наших экспериментальных данных учтен еще тот факт, открытый А. Ф. Луковниковым и М. Б. Нейманом [5] при окислении 2-C^{14} пропилена, что 4% HCHO и 30% CO получаются из среднего атома C молекулы C_3H_6. Кроме того, принимается, что при окислении альдегидов получается равное количество молекул H_2O и $CO + CO_2$:

0. $C_3H_6 + O_2 \rightarrow C_3H_5 + HO_2$
1. $C_3H_5 + O_2 \rightarrow C_3H_5OO$
2. $C_3H_5OO \rightarrow HCHO + CH_2CHO$
3. $C_3H_5OO \rightarrow H_2O + CO + CH = CH_2$
4. $CH = CH_2 + C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_5$
5. $CH_2CHO + O_2 \rightarrow CH_2(OO)CHO$
6. $CH_2(OO)CHO \rightarrow HCHO + CO + OH$
7. $CH_2(OO)CHO \rightarrow HCHO + HCOO$
8. $HCOO + C_3H_6 \rightarrow HCOOH + C_3H_5$
9. $CH_2CHO + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHO + C_3H_5$
10. $CH = CH_2 + O_2 \rightarrow HCHO + HCO$
11. $HCO + C_3H_6 \rightarrow HCHO + C_3H_5$
12. $OH + C_3H_6 \rightarrow H_2O + C_3H_5$
13. $CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3CO + HO_2$
14. $CH_3CO + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHO + C_3H_5$
15. $2HCHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты
16. $2CH_3CHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты
17. $C_3H_5OO \xrightarrow{\text{стенка}}$ обрыв

---

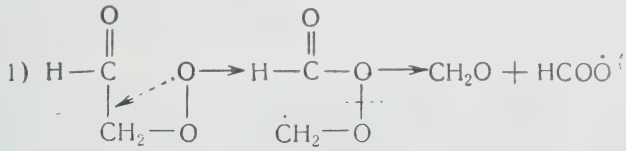
[1] Для холоднопламенной реакции это значение $w_{макс}$ вычисляется из S-образной кривой $\Delta p - t$, получающейся после срезания на экспериментальной кривой пиков давления, вызванных холоднопламенными вспышками и имеющих температурное происхождение.

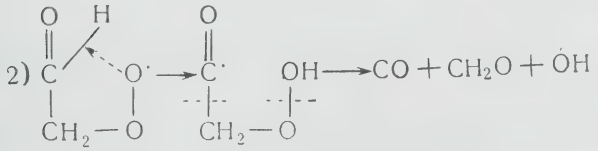
Согласно схеме, радикал аллил, присоединяя O_2, целиком превращается в перекисный радикал C_3H_5OO. Последний изомеризуется по двум направлениям, а затем распадается (реакции 2 и 3). В первом случае



свободная валентность атома O в радикале C_3H_5OO, атакуя двойную связь этого же радикала, вызывает ее вскрытие, т. е. разрыв связи C — C, сопровождающийся образованием связи C — O[1]. При этом возникает нестойкое четырехчленное кольцо, распадающееся на HCHO и CH_2CHO. Стадия изомеризации (I → II) экзотермична примерно на 20 ккал/моль, а последующий распад экзотермичен приблизительно на 10 ккал/моль. Во втором случае свободная валентность атома O атакует ближайшую связь C — H, что приводит к ее разрыву и образованию (благодаря миграции атома H) связи O — H[2]. Наличие свободного электрона у атома C приводит к укреплению связи C — O, ослаблению связи O — O и, соответственно, к некоторой концентрации свободной электронной плотности у второго атома O, связанного с атомом H. При вращении всей группы — O — O — H этот атом O может оказаться по соседству с атомом H, связанным с атомом C. Происходящие при этом перегруппировки связей и распад радикала приводят к образованию CO, H_2O и радикала $CH = CH_2$. Стадия изомеризации (I → II) экзотермична на 20—23 ккал/моль, а последующий распад экзотермичен примерно на 20 ккал/моль.

Радикал CH_2CHO либо превращается в CH_3CHO (реакция 9), либо, присоединяя O_2, изомеризуется по тем же двум направлениям с образованием при последующем распаде HCHO, радикала HCOO, CO и OH (реакции 5, 6, 7)



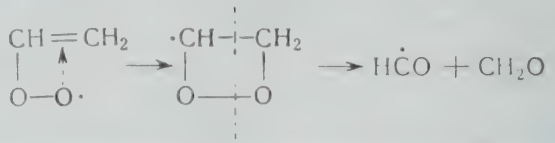


В первом случае изомеризация сопровождается выделением около 20 ккал/моль, а распад — выделением около 25 ккал/моль, а во втором случае — выделением приблизительно 15 и 5 ккал/моль, соответственно.

---

[1] Такой путь распада был предложен нами для случая C_3H_6 в 1949 г. [6].
[2] Этот тип изомеризации был предложен Н. Н. Семеновым [7] в 1951 г.

Окисление радикала $CH=CH_2$ и последующий распад (реакция 10) также включают в себя стадию изомеризации



Обе стадии — изомеризация и распад — экзотермичны примерно на 20 и 20 ккал/моль, соответственно.

В схеме принято, что дальнейшее окисление альдегидов (реакции 15 и 16) протекает по второму порядку в отношении альдегидов и первому порядку по O_2. Основанием для этого послужил анализ литературных данных [8, 9]. Вырожденные разветвления возникают при окислении CH_3CHO (реакции 13 и 14).

Проведем проверку схемы сравнением между рассчитанными по ней и аналитически определенными количествами конечных продуктов. Для этого воспользуемся данными, полученными нами при изучении окисления C_3H_6 [1, 2], и в первую очередь тем, что, как было найдено, на начальных стадиях реакции[1]: а) отношение истинных (т. е. без учета дальнейшего окисления) количеств HCHO и CH_3CHO близко к 2 и б) отношение количества C_2H_4 к истинному количеству HCHO близко к 0,2.

Примем скорость 1-й реакции за 1, тогда скорость 2-й будет α, 3-й $1-\alpha$, 5-й $\alpha\beta$ и 9-й $\alpha(1-\beta)$, где $\alpha<1$ и $\beta<1$. Тогда для количеств образующихся продуктов получаем

$$(CH_3CHO)=\alpha-\alpha\beta=\alpha(1-\beta) \qquad (I)$$

$$(HCHO)=(\alpha+\alpha\beta)\frac{100}{92}=\alpha(1+\beta)(100/92)(\text{см.}^2); \qquad (II)$$

$$(C_2H_4)=(1-\alpha)-(4/100)\alpha\cdot(1+\beta)(100/92). \qquad (III)$$

Отсюда для начальной стадии реакции $(HCHO)/(CH_3CHO)=\frac{\alpha(1+\beta)\cdot 100}{\alpha(1-\beta)92}=2$, $\frac{(C_2H_4)}{(HCHO)}=\frac{\left[(1-\alpha)-\frac{4\alpha(1+\beta)}{92}\right]92}{\alpha(1+\beta)\cdot 100}=0{,}2$. После преобразований получаем: $\alpha=0{,}75$ и $\beta=0{,}296$.

Так как α определяет соотношение скоростей двух мономолекулярных реакций одного и того же радикала C_3H_5OO (реакции 2 и 3), то значение этой величины остается неизменным на протяжении всей реакции. Из схемы получаем, что

$$\beta=\frac{k_5(CH_2CHO)(O_2)}{k_5(CH_2CHO)(O_2)+k_9(CH_2CHO)(C_3H_6)}=\frac{1}{1+\frac{k_9}{k_5}\frac{(C_3H_6)}{(O_2)}}. \qquad (IV)$$

Подставляя в уравнение (IV) значения β, (C_3H_6) и (O_2) для 165 сек. от начала реакции окисления, находим отношение k_9/k_5 для верхнетем-

[1] Когда обнаруживаются только следы CO и CO_2 и когда можно считать, что практически все образующиеся продукты охватываются анализом. Такой начальной точкой окисления C_3H_6 мы считаем для верхнетемпературной реакции момент времени через 165 сек. после впуска смеси в реакционный сосуд.

[2] Введение множителя 100/92 отражает то обстоятельство, что в реакциях 2 и 5 образуется 92% HCHO.

пературной реакции. Зная из аналитических данных величину $(C_3H_6)/(O_2)$ по ходу реакции и значение отношения k_9/k_5, мы можем определить значения β для любого момента реакции.

Зная α, β и количество израсходованного C_3H_6, можно, пользуясь выражениями (I) и (II), определить образующиеся по ходу реакции истинные количества HCHO и CH_3CHO. Вычитая из них аналитически определенные количества альдегидов, находим количество альдегидов, подвергшихся окислению, т. е. количество образовавшихся при этом CO и CO_2 (при окислении каждая молекула HCHO дает одну молекулу CO или CO_2, а CH_3CHO — две молекулы CO или CO_2). Кроме того, количество CO, получающейся по реакции 6, определяется как разность между количеством HCHO, полученного вследствие распада радикала $CH_2(OO)CHO$ и равного $\alpha\beta$ и аналитически определенным количеством HCHO. В табл. 2 дано сравнение рассчитанных таким путем количеств CO и CO_2 с их количеством, определенным экпериментально для нескольких моментов времени при верхнетемпературном окислении смеси $C_3H_6 + O_2$ [1,2]. Количества веществ даны в мм рт. ст. Как видим, совпадение вполне удовлетворительно.

Таблица 2

Вычисленные и найденные на опыте количества CO и CO_2 при окислении пропилена; 370°; $P_{нач} = 220$ мм рт. ст.

Момент реакции, сек.	190	191,5	195	197,5	202	207,5	215
$CO + CO_2$, рассчит. по схеме	18,9	20,8	27,7	31,8	46	56,2	69,4
$CO + CO_2$, аналитически найденное . . .	17,2	19	28,7	33	41	53,4	63
% CO из среднего атома углерода пропилена	26	32	28	27	34	29	30

Из схемы можно также определить количество CO, образующейся из среднего углеродного атома пропилена. Оно равно сумме количеств окисленного CH_3CHO (в каждой молекуле CH_3CHO атом углерода карбонильной группы — это средний углеродный атом молекулы пропилена) и разности между количеством окисленного радикала CH_2CHO и аналитически определенным количеством кислоты (в радикале CH_2CHO атом углерода карбонильной группы есть средний атом молекулы пропилена). Как видно из табл. 2, рассчитанное количество CO оказалось равным 28—30%, что близко к значению 30%, полученному экспериментально [5].

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА

Были изучены: верхнетемпературное [10, 11] (342, 350*, 387 и 420°; $P_{нач} = 282$ мм рт. ст.) и холоднопламенное [12] (280°*; $P_{нач} = 420$ мм рт. ст., три холодных пламени) окисление смеси $C_3H_8 + O_2$ и нижнетемпературное [11] (285 и 300°; $P_{нач} = 300$ мм рт. ст.) и верхнетемпературное [11]

(370, 420 и 465°; $P_{нач} = 300$ мм рт. ст.) окисление смеси $2C_3H_8 + O_2$. При температурах, помеченных значком*, состав реагирующей смеси исследовался по всему ходу реакции, при остальных температурах — в конце реакции. Баланс был сведен по всему ходу верхнетемпературной

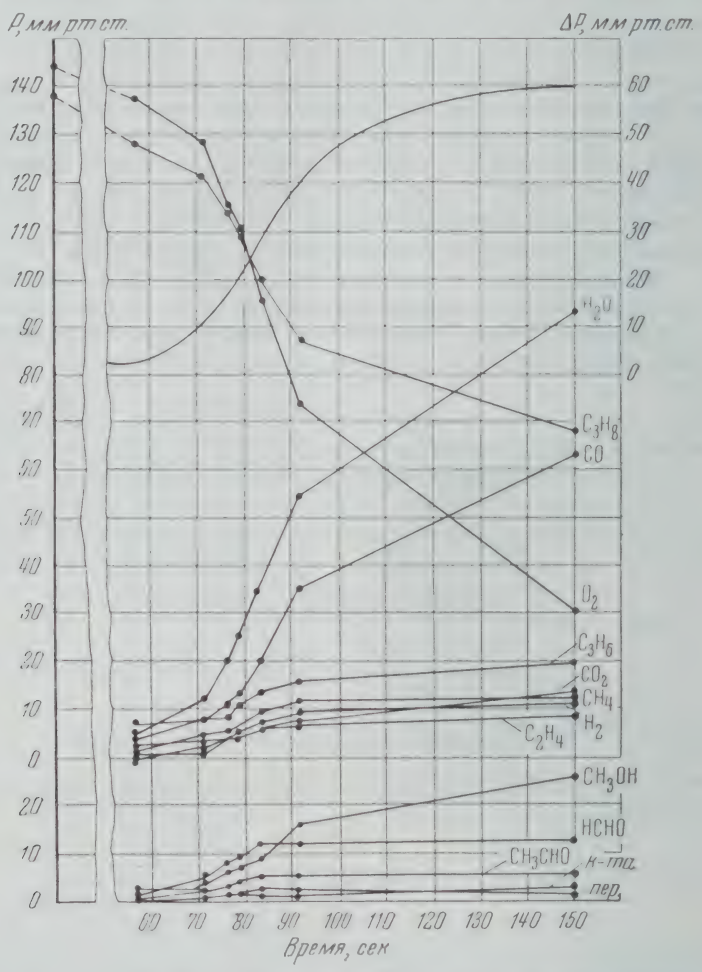


Рис. 3. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при верхнетемпературном окислении смеси $C_3H_8 + O_2$; 350°; $P_{нач.} = 282$ мм рт. ст.

реакции смеси $C_3H_8 + O_2$ при 350°, в конце верхнетемпературной реакции смеси $2C_3H_8 + O_2$ при 370° и в конце нижнетемпературной реакции смеси $2C_3H_8 + O_2$ при 285 и 300°.

S-образный характер кривой $\Delta p - t$ наблюдается в нижнетемпературной и холоднопламенной областях (в последнем случае S-образность выявляется после срезания пиков давления, имеющих температурное происхождение), а также в части верхнетемпературной области. В последней при температуре, отвечающей нулевому значению температурного коэффициента скорости, и смежных с нею температурах, кривая $\Delta p - t$ утрачивает S-образный характер, превращаясь на большей своей части в прямую

линию. При более высоких температурах, близких к границе области воспламенения, S-образность снова восстанавливается, приобретая, однако, сложный вид: график функции $\lg \Delta p - t$ представляет собой вплоть до $w_{макс}$ уже не одну, а две пересекающиеся прямые линии.

В отличие от реакции окисления C_3H_6 при верхнетемпературном окислении C_3H_8 значение $w_{макс}$, вычисленное по изменению давления, достигается при меньшей глубине превращения, чем значение $w_{макс}$, вычисленное по расходу O_2 и C_3H_8. При холоднопламенном окислении пропана значение $w_{макс}$, вычисленное по изменению давления, совпадает, как и при окислении пропилена, с моментом возникновения 1-го холодного пламени.

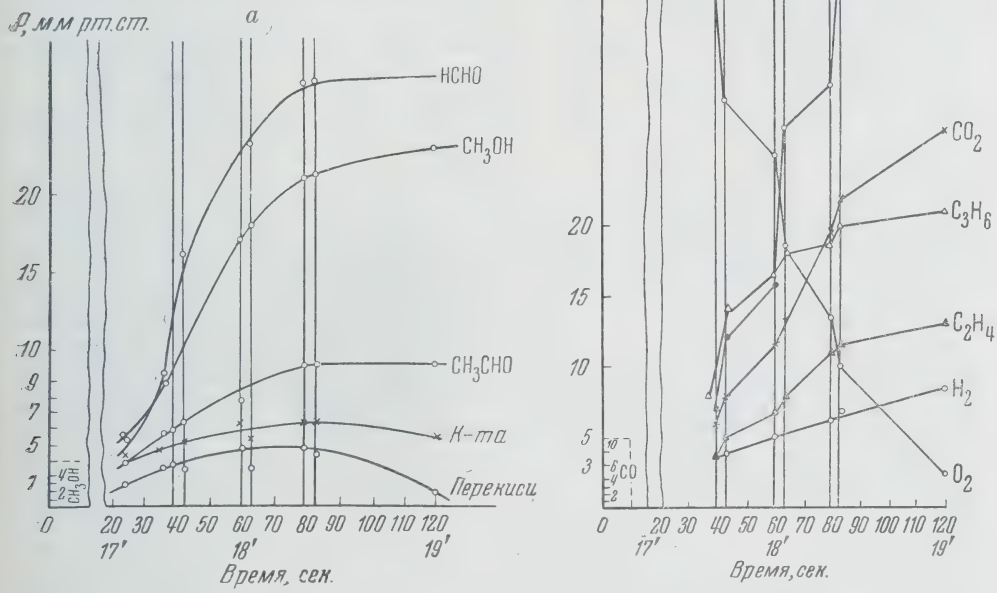


Рис. 4. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при холоднопламенном окислении смеси $C_3H_8 + O_2$; 280°; $P_{нач.} = 420$ мм рт. ст.

а — жидкие продукты; *б* — газообразные продукты

Во всех трех температурных областях найдены следующие продукты реакции: перекиси (всего не более 0,5% от исходной смеси, из них ~70% H_2O_2 и ~30% алкильных перекисей), HCHO, CH_3CHO, CH_3OH, кислоты, C_3H_6, C_2H_4, CH_4, H_2, CO, CO_2 и H_2O. В ходе нижнетемпературного окисления образуется еще C_2H_5OH. Не найдены возможные продукты термического распада гидроперекисей пропила — ацетон и пропионовый альдегид. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при верхнетемпературном и холоднопламенном окислении изображена на рис. 3 и 4. Выходы веществ, получаемые в конце реакции для $C_3H_8 + O_2$, приведены в табл. 3.

Из полученных промежуточных продуктов в последующее окисление вступают только альдегиды; остальные продукты, непрерывно накапливаясь по всему ходу процесса, практически не подвергаются дальнейшему

Таблица 3

Состав смеси в конце реакции окисления пропана кислородом. Смесь $C_3H_8 + O_2$

	Объемные проценты к исходному пропану												
	C_3H_8 остаточн.	O_2 остаточн.	HCHO	CH_3CHO	CH_3OH	кислота	C_2H_6	C_2H_4	CH_4	H_2	CO	CO_2	H_2O
Верхнетемпературное окисление смеси $C_3H_8 + O_2$, 350°; $P_{нач} = 282$ мм рт. ст. . . .	49,3	21,7	8,4	3,3	18	1,3	13,8	5,8	8,7	8	45,7	9,5	67
Верхнетемпературное окисление смеси $C_3H_8 + O_2$, 420°; $P_{нач} = 282$ мм рт. ст. . . .	46,5	—	3,3	1,2	3,3	—	23,2	14,5	15,3	—	34,0	4,5	—
Холоднопламенное окисление смеси $C_3H_8 + O_2$, 280°; $P_{нач} = 420$ мм рт. ст. . . .	48,5	6	12,75	4,3	21,5	1,7	10,1	6,3	6	—	48,5	11,4	—

превращению. Концентрации альдегидов и перекисей, возрастая в начале реакции, достигают максимальных значений при верхнетемпературном окислении к моменту достижения $w_{макс}$, вычисленной по расходу O_2, а при холоднопламенном окислении — к моменту возникновения 3-го холодного пламени. Далее до конца реакции количества альдегидов остаются практически неизменными, а количества перекисей резко уменьшаются. Добавка к исходной смеси CH_3CHO не увеличивает выхода HCHO. На протяжении всей реакции отношение молекулярных количеств H_2O к сумме CO и CO_2 практически остается постоянным и составляет около 1,4.

При изучении медленного окисления C_3H_8 найдено (см. табл. 4), что с ростом температуры происходит значительное увеличение доли C_3H_8, израсходованного в реакциях крекинга, и, соответственно, уменьшение доли окисленного C_3H_8, т. е. превращенного в кислородсодержащие продукты.

Применение кинетического метода и опыты с искусственными смесями показали, что вырожденно-разветвленный характер окисления в холоднопламенной и нижней (по температуре) части верхнетемпературной областей обусловлен ацетальдегидом. При температурах, лежащих выше

Таблица 4

Конкуренция реакций крекинга и окисления в смесях $C_3H_8 + O_2$ и $2C_3H_8 + O_2$

Количество (C_3H_8), мм рт. ст.	Смесь $C_3H_8 + O_2$, $P_{нач} = 282$ мм рт. ст.				Смесь $2C_3H_8 + O_2$, $P_{нач} = 300$ мм рт. ст.			
	280° [1]	342°	387°	420°	300°	370°	420°	465°
$(C_3H_8)_{крек}$	34,5	26,7	38,7	52,3	9,9	29,6	28,3	55,4
$(C_3H_8)_{окисл}$	74,1	39,6	25,8	21,5	38,6	31,9	26,9	23
$(C_3H_8)_{крек}/(C_3H_8)_{окисл}$	0,46	0,67	1,5	2,45	0,26	0,93	1,8	2,4

[1] $P_{нач} = 420$ мм рт. ст.; холоднопламенная реакция.

точки с нулевым значением температурного коэффициента скорости, ацетальдегид теряет способность создавать разветвления (добавки его к исходной смеси при этих температурах не изменяют значения $w_{макс}$, см. рис. 5). Идентичными опытами показано, что при этих температурах и формальдегид не вызывает разветвления (рис. 6). Таким образом, не найдена химическая причина разветвления в той части верхнетемпературной области, для которой, как выше было указано, зависимость $\lg \Delta p - t$ представляет собой две пересекающиеся прямые линии.

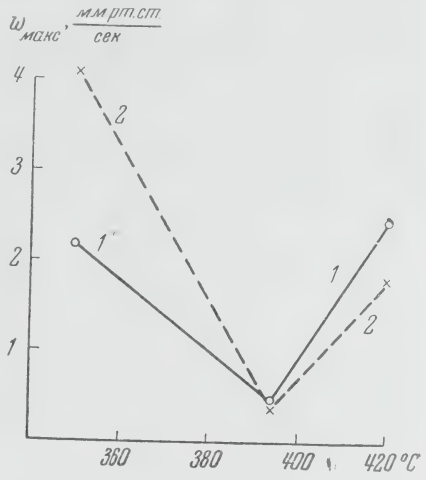


Рис. 5. Зависимость максимальной скорости реакции от температуры для смеси $C_3H_8 + O_2$ (кривая *1*) и при добавке 1,9 мм рт. ст. CH_3CHO (кривая *2*). $P_{общ.} = 282$ мм рт. ст.

Полученные данные приводят к представлению о небольшом удельном весе холоднопламенной вспышки в общем ходе холоднопламенной реакции и о близком химическом сходстве холоднопламенной и верхнетемпературной реакций. Действительно, в обоих случаях: а) окисление C_3H_8 слагается из собственно окисления и крекинга его; б) нет заметной разницы ни в качественном составе продуктов реакции, в том числе и перекисей, ни в количественных соотношениях между ними; в) максимальные количества альдегидов и перекисей образуются в более поздний момент реакции, чем достигается значение $w_{макс}$, вычисленное по изменению давления; г) накопление альдегидов и перекисей до максимальных количеств происходит по экспоненциальному закону; при этом найдено, что значение φ в уравнении $C = Ae^{\varphi t}$ постоянно не только для верхнетемпературного, но и для холоднопламенного окисления, для которого в изученных условиях из трех холодных пламен два приходятся до установления максимальных количеств альдегидов и перекисей. Доказательством того, что холоднопламенная вспышка является отражением побочного и незначительного химического процесса и не ею вызывается образование продуктов неполного окисления в измеримых количествах, является еще и тот факт, что, как было показано, накопление альдегидов и перекисей происходит в период только тех холодных пламен, которые накладываются на основной химический процесс в той его части, в которой еще не достигнуты максимальные количества этих продуктов (1-е и 2-е холодные пламена).

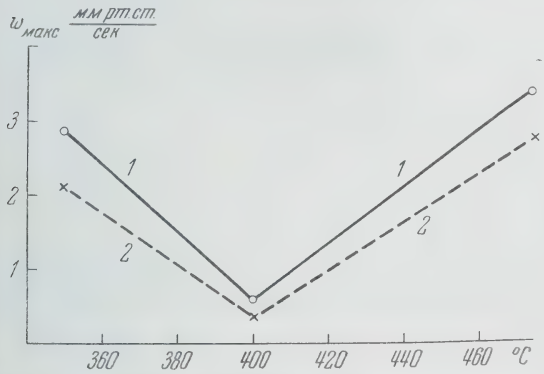


Рис. 6. Зависимость максимальной скорости реакции от температуры для смеси $C_3H_8 + O_2$ (кривая *1*) и при добавке 7,7 мм рт. ст. HCHO (кривая *2*). $P_{общ.} = 262$ мм рт. ст.

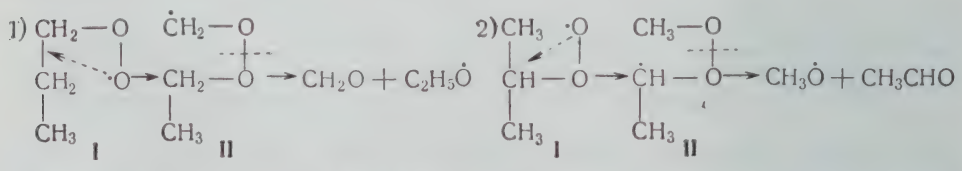
В случае, если холодное пламя возникает после этого момента (3-е холодное пламя), в нем уже не происходит дальнейшее накопление альдегидов и перекисей.

Схема [13]

0. $C_3H_8 + O_2 \rightarrow$ (н. или изо-)$C_3H_7 + HO_2$
1. н. $C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$
2. $CH_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_3H_7$
3. изо-$C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$
4. $H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_7$
5. н. $C_3H_7 + O_2 \rightarrow$ н. $C_3H_7O_2$
6. н. $C_3H_7O_2 \rightarrow HCHO + C_2H_5O$
7. $C_2H_5O \rightarrow CH_3 + HCHO$
8. $CH_3 + O_2 \rightarrow HCHO + OH$
9. $OH + C_3H_8 \rightarrow H_2O + C_3H_7$
10. $C_2H_5O + C_3H_8 \rightarrow C_2H_5OH + C_3H_7$
11. изо-$C_3H_7 + O_2 \rightarrow$ изо-$C_3H_7O_2$
12. изо-$C_3H_7O_2 \rightarrow CH_3CHO + CH_3O$
13. $CH_3O + C_3H_8 \rightarrow CH_3OH + C_3H_7$
14. $CH_3CHO + O_2 \rightarrow HO_2 + CH_3CO$
15. $CH_3CO + C_3H_8 \rightarrow CH_3CHO + C_3H_7$
16. $2CH_3CHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты
17. $2HCHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты
18. $C_3H_7 + O_2 \rightarrow$ обрыв

Крекинговое направление реакции (реакции 1, 2, 3, 4) осуществляется распадом н.C_3H_7 по связи C — C и изо-C_3H_7 — по связи C — H. Мы приняли, что C_3H_6 образуется практически целиком из изо-C_3H_7 потому, что при этом из зависимости $\lg a$ от $1/T$, где a — отношение количеств н. C_3H_7 и изо-C_3H_7[1], разность $E_1 - E_2$ энергий активаций процессов образования н. C_3H_7 и изо-C_3H_7 (т. е. отрыва атомов H от групп CH_3 и CH_2 в пропане) найдена равной 1,5—2 ккал/моль. Такой она обычно и принимается [14]. В случае образования C_3H_6 целиком из н. C_3H_7 соответствующий расчет дает $E_1 - E_2 \approx 20$ ккал/моль.

Согласно схеме, окислительное направление реакции (реакции 5, 6, 11, 12) осуществляется соединением пропильных радикалов с O_2 и распадом образующихся при этом перекисных радикалов. Этот распад включает в себя предварительную изомеризацию, аналогичную той, какую при окислении пропилена мы предположили для распада перекисного аллильного радикала



В обоих случаях (н. C_3H_7OO и изо-C_3H_7OO) свободная валентность при

[1] Благодаря сведению баланса эти количества можно рассчитать по продуктам реакции.

атоме O атакует ближайшую к нему связь C — C внутри радикала. В результате происходит изомеризация радикала из состояния I в II, включающая разрыв связи C — C и образование связи C — O. Радикалы в состоянии II распадаются по связи O — O, давая альдегиды и алкоксильные радикалы. Последние, взаимодействуя с C_3H_8 (реакции 10 и 13), могут давать соответствующие спирты (в случае C_2H_5O это происходит только в нижнетемпературной области). Основным дальнейшим превращением радикала C_2H_5O является окисление и образование при этом двух молекул HCHO и одного радикала OH (реакции 7 и 8).

Как и в случае пропилена, в схеме принято, что дальнейшее окисление альдегидов (реакции 16 и 17), дающее равное количество молекул H_2O и $CO + CO_2$, протекает по 2-му порядку в отношении альдегидов и 1-му — в отношении O_2. Вырожденные разветвления возникают при окислении CH_3CHO (реакции 14 и 15).

Имеющиеся в схеме реакции взаимодействия радикалов с молекулами, приводящие к реакциям замещения, протекают, повидимому, с энергиями активации 7—10 ккал/моль и стерическими факторами 0,1—1 [14]. Для реакции соединения с O_2 алкильных (в том числе и пропильных) радикалов обычно принимаются [14], а для $CH_3 + O_2$ и экспериментально найдены [15] энергии активации 2—3 ккал/моль и стерические факторы порядка $10^{-3} — 10^{-4}$. Распад радикала C_2H_5O протекает с энергией активации 21—23 ккал/моль [16] (значение предэкспонента, повидимому, обычное для мономолекулярных реакций — $10^{13} — 10^{14}$ сек$^{-1}$). Таким образом, все эти группы реакций вполне осуществимы в изученных температурных условиях окисления C_3H_8.

Надежных экспериментальных данных о распаде перекисных радикалов C_3H_7OO не имеется. Мы принимаем, что такой распад включает в себя стадию изомеризации. Н. Н. Семенов [14], рассматривая такой распад с энергетической точки зрения, приходит к выводу, что лимитирующей стадией является изомеризация и что $E_{изом} \approx 20$ ккал/моль. Мономолекулярный распад с такой энергией активации возможен в наших условиях окисления.

Менее ясен вопрос об образовании продуктов крекинга при распаде пропильных радикалов. Известно, что для реакции

$$н.\ C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$$

энергия активации составляет 28—30 ккал/моль, а для реакции

$$изо\text{-}C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$$

40 ккал/моль [17]. При таких энергиях активации крекинг (особенно образование C_3H_6) должен в изученных нами условиях окисления C_3H_8 просходить с ничтожной скоростью.

Если, исходя из этого, принять, что продукты крекинга получаются не из пропильных радикалов, то в наших условиях другая возможность для их образования может возникнуть уже только на следующей стадии процесса — на стадии перекисных пропильных радикалов. При этом невозможно предположить, что бимолекулярная реакция перекисного радикала с O_2 или C_3H_8 может привести к возникновению C_3H_6 или C_2H_4. Действительно, реакция перекисного радикала с O_2 вообще мало вероятна, реакция же его с C_3H_8 сможет привести либо к гидроперекиси пропила, либо (как это предполагает Гиншельвуд [18]) к дипропилперекиси. Образованию C_3H_6 и C_2H_4 из гидроперекиси или диперекисей пропила должен предшествовать распад последних по связи O — O, что осу-

ществляется с энергией активации около 40 ккал/моль. Реакция с такой энергией активации в наших условиях будет происходить с ничтожной скоростью.

Из полученных нами экспериментальных данных следует также, что при окислении C_3H_8 образование продуктов крекинга не может происходить и путем мономолекулярного распада перекисных радикалов. Действительно, если принять такой механизм, то перекисные радикалы теперь уже будут подвергаться дальнейшему превращению по двум мономолекулярным путям: на одном будет происходить образование продуктов крекинга, на другом — принятое в схеме образование продуктов окисления. Однако гипотеза о конкуренции двух мономолекулярных реакций одного и того же радикала никак не может быть согласована с экспериментальным фактом (см. табл. 4) резкого увеличения уже при небольшом повышении температуры доли крекингового направления реакции по сравнению с окислительным. Пользуясь данными табл. 4, можно из зависимости $\lg \frac{(C_3H_8)_{крек}}{(C_3H_8)_{окисл}}$ от $1/T$ определить разность энергий активаций двух предполагаемых путей распада перекисного радикала. Эта разность оказалась равной около 14 ккал/моль для смеси $C_3H_8 + O_2$ и около 13 ккал/моль — для смеси $2C_3H_8 + O_2$. При такой разности в энергиях активации констатированное опытом увеличение с температурой отношения $\frac{(C_3H_8)_{крек}}{(C_3H_8)_{окисл}}$ сможет осуществляться только при различии предэкспоненциальных факторов в выражениях для скоростей двух путей распада на множитель 10^5 для смеси $C_3H_8 + O_2$ и 10^4 для смеси $2C_3H_8 + O_2$. Такое различие в предэкспонентах двух мономолекулярных реакций одного и того же перекисного радикала представляется маловероятным[1].

Таким образом, возникновение продуктов крекинга не может происходить на стадии перекисных пропильных радикалов. Не может оно происходить и на более поздних стадиях процесса, так как углеродный скелет C_3H_8 к этому времени уже расщеплен, и, следовательно, исчезает возможность получения C_3H_6. В результате мы приходим к необходимости принять образование продуктов крекинга на стадии пропильных радикалов, дальнейшее превращение которых поэтому представляет собой конкуренцию мономолекулярного распада и бимолекулярного соединения с O_2.

Элементарный расчет показывает, что в случае такой конкуренции найденное на опыте резкое возрастание с температурой отношения $\frac{(C_3H_8)_{крек}}{(C_3H_8)_{окисл}}$ осуществляется при величине энергии активации распада C_3H_7, равной около 26 ккал/моль, если принять, что энергия активации реакции $C_3H_7 + O_2$ составляет 2 ккал/моль, а стерический фактор равен 10^{-3}.

Возникает, следовательно, противоречие между экспериментальными данными, полученными при окислении C_3H_8 и приводящими к тому, что в этом случае крекинг представляет собой распад радикалов C_3H_7, иду-

---

[1] Более точным является определение разности энергии активации ΔE крекингового и окислительного путей распада н.-C_3H_7OO и изо-C_3H_7OO в отдельности. Особенно интересно рассмотреть с этой точки зрения распад изо-C_3H_7OO, приводящий к образованию C_3H_6 (путь крекинга), и CH_3OH (путь окисления). Из зависимости $\lg (C_3H_6)/(CH_3OH)$ от $1/T$ разность ΔE оказалось равной в среднем для обеих смесей около 17 ккал/моль. Отсюда отношение предэкспонентов равно около 10^6.

ций с энергией активации в 26 ккал/моль, и установленной при изучении крекинга чистого C_3H_8 величиной энергии активации распада в 40 ккал/моль. В результате механизм крекинга при окислении, и в особенности механизм образования C_3H_6, остается неясным. Можно высказать лишь некоторые, пока еще малообоснованные предположения по этому вопросу.

Только что было показано, что найденный на опыте рост скорости крекинга по сравнению со скоростью окисления может осуществляться при разности в энергиях активации двух путей превращения пропильных радикалов в 24 ккал/моль. Такое наложенное экспериментом ограничение было бы удовлетворено и в том случае, если бы энергия активации реакции $C_3H_7 + O_2$ была бы равной не 2 ккал/моль (как мы предположили на основании данных о реакции $CH_3 + O_2$), а 16 ккал/моль, и распад $C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$ осуществлялся бы с энергией активации не 26, а 40 ккал/моль. Но для того, чтобы при таких значениях энергий активаций крекинг и окисление протекали бы с измеримыми скоростями при изученных температурах окисления пропана, необходимо предположить, что концентрация пропильных радикалов должна быть порядка 1 мм рт. ст.

Сделанные предположения нельзя, понятно, считать достаточно обоснованными, хотя можно отметить, что в работе Н. В. Фок и А. Б. Налбандяна [19] по фотохимическому окислению пропана[1] найдено, что величина энергии активации реакции $C_3H_7 + O_2$ составляет около 16 ккал/моль.

Произведем проверку схемы вычислением по ней конечных продуктов реакции.

Согласно схеме вода образуется в ходе реакции по двум путям. На первом из них — при окислении альдегидов — молекул воды образуется столько же, сколько и молекул $CO + CO_2$; на втором пути — при окислительном распаде радикала н. C_3H_7OO — образуются три молекулы формальдегида и один радикал OH, дающий в дальнейшем молекулу воды. Таким образом, при температурах выше 300°, т. е. когда н. C_3H_7OO целиком подвергается окислительному распаду без образования этилового спирта (в последнем случае вода не образуется), количество молей воды, получающихся сверх количества молей $CO + CO_2$ и в дальнейшем называемых избыточной водой, должно быть втрое меньше количества молей истинно образовавшегося (т. е. без учета дальнейшего окисления) формальдегида. В случае образования, наряду с формальдегидом, еще и этилового спирта количество молей избыточной воды должно быть втрое меньше уже не просто количества молей истинно образовавшегося формальдегида, а разности молярных количеств последнего и этилового спирта. Избыточная вода, т. е. разность $H_2O - (CO + CO_2)$, определяется экспериментально; количество истинно образовавшегося формальдегида экспериментом определить невозможно. Его можно вычислить из предложенной схемы на основе следующего рассуждения. Так как образующийся метиловый спирт практически не подвергается дальнейшему окислению, то аналитически определенное количество его молей равно количеству молей истинно образовавшегося ацетальдегида (по схеме распад каждого радикала изо-C_3H_7OO приводит к образованию одной молекулы метилового спирта и одной молекулы ацетальдегида). Разность между истинно образовавшимся и аналитически определенным количеством ацетальдегида представляет собой его количество, подвергшееся окислению. Вы-

[1] Единственной в литературе работе, в которой подвергалась оценке величина $E_{C_3H_7 + O_2}$.

читая из найденного анализом количества молей $CO + CO_2$ удвоенное количество молей окисленного ацетальдегида (каждая молекула ацетальдегида при окислении дает, согласно схеме, две молекулы CO), получаем количество молей CO и CO_2, образованных окислением формальдегида (каждая его молекула при окислении дает, согласно схеме, одну молекулу CO). Сложив количества окисленного и аналитически определенного формальдегида, находим его истинно образовавшееся количество.

Сравнение результатов такого расчета $^1/_3(HCHO)_{истин}$ или $^1/_3[(HCHO)_{истин} - (C_2H_5OH)]$ с экспериментально определенной разностью $(H_2O) - [(CO) + (CO_2)]$ для смесей $C_3H_8 + O_2$ и $2C_3H_8 + O_2$ приведено в табл. 5 и 6. Все аналитические данные, необходимые для расчета, взяты из статьи [11].

Таблица 5

Смесь $C_3H_8 + O_2$; 350°; $P_{нач} = 282$ мм рт. ст.

Глубина превращения Δp, мм рт. ст.	10	17	22	30	40	60
$^1/_3$ $(HCHO)_{истин}$, мм рт. ст. (вычисленное)	3,56	5,55	6,9	9,7	10,7	15,8
$(H_2O) - [(CO) + (CO_2)]$, мм рт. ст. (из эксперимента)	3,4	5,2	6,9	8,9	11,3	16,7

Таблица 6

Смесь $2C_3H_8 + O_2$; $P_{нач} = 300$ мм рт. ст.

В конце реакции, мм рт. ст.	T,°C		
	285	300	370
$^1/_3$ $(HCHO)_{истин}$ (вычисленное)	—	—	20
$^1/_3[(HCHO)_{истин} - (C_2H_5OH)]$ (вычисленное)	17,0	16,7	—
$(H_2O) - [(CO) + (CO_2)]$ (из эксперимента)	16,4	16	22

Как видно из табл. 5 и 6, получено хорошее совпадение вычисленных и экспериментально определенных данных. Это, несомненно, является значительным подтверждением всей схемы в целом.

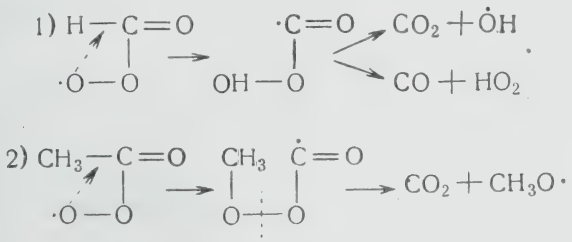
О ДАЛЬНЕЙШИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ АЛЬДЕГИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРОПИЛЕНА И ПРОПАНА

Дальнейшее окисление альдегидов (HCHO и CH_3CHO), образующихся при окислении C_3H_6 и C_3H_8, несомненно, представляет собой цепной процесс. В предложенных в настоящей работе схемах он не подвергся детальному раскрытию из-за недостаточности наших знаний об окислении альдегидов, в особенности при высоких температурах. Можно, однако, высказать некоторые соображения по этому вопросу.

Естественней всего предположить, что первичной стадией окисления альдегида является отщепление атома H из карбонильной группы с образованием радикала ацила ($H\dot{C}O$ и $CH_3\dot{C}O$). Два возможных пути даль-

нейшего превращения ацила — это его окисление (соединение с O_2) и распад. В первом случае возникает перекисный радикал ($HC(=O)-O-O\cdot$ и $CH_3C(=O)-O-O\cdot$), во втором — продукты распада ($H + CO$ и $CH_3 + CO$). При низких температурах ($< 300°$) превалирует образование перекисного радикала, поскольку энергия активации окисления ацила, вероятно, порядка 1—3 ккал/моль, а его распада вряд ли меньше 14—18 ккал/моль [20, 21] для CH_3CO и 26 ккал/моль [21] для HCO.

У образовавшегося при низких температурах перекисного радикала имеются в свою очередь две возможности: либо взаимодействием с RH превратиться в гидроперекись ацила (HCOOOH, CH_3COOOH), либо подвергнуться распаду, включающему, вероятно, стадию предварительной изомеризации



По аналогии с перекисным алкильным радикалом C_3H_7OO[1] можно думать, что в области низких температур с повышением последней будет расти удельный вес распада перекисного ацильного радикала по сравнению с его реакцией с RH.

В случае HCHO достаточных экспериментальных доказательств действительного осуществления первого пути превращения перекисного ацильного радикала не имеется. Хотя Бон и Гарднер [23], изучавшие окисление HCHO при 275°, нашли HCOOOH среди продуктов реакции, необходимо все же отметить, что примененный ими метод анализа не давал возможности идентифицировать органическую перекись в присутствии H_2O_2 (последняя могла образоваться из радикалов HO_2, возникающих при распаде $HCOOO\cdot$). Точно так же не установлена природа перекиси, найденной Сноуденом и Стайлом [24] при окислении HCHO при 300°. Значительно яснее обстоит дело с CH_3CHO, при окислении которого при низких ($< 300°$) температурах образование CH_3COOOH можно считать твердо установленным [9, 25, 26].

Как было сказано, с образованием ацильной гидроперекиси конкурирует (и с ростом температуры приобретает все больший удельный вес) распад перекисного ацильного радикала. В случае CH_3CHO этот процесс должен привести к возникновению $CH_3O\cdot$ (превращающегося далее в CH_3OH) и CO_2. В литературе имеются два указания на образование CH_3OH при окислении CH_3CHO: в работе Ньюитта и Бакста [25] при

[1] В работе [22] найдено, что при проведении реакции окисления C_3H_8 при 210° (такого снижения удалось добиться добавкой к смеси $2C_3H_8 + O_2$ брома в количестве 1,6% и освещением ультрафиолетовым светом) совсем не образуются альдегиды и появляются значительные количества гидроперекиси пропила.

температурах 230—350° и М. Б. Неймана и Г. И. Феклисова [27][1] при температуре 300°. К сожалению, количественные данные, приведенные в первой из них, ненадежны (из-за неточного метода определения спирта), во второй же — спирт был констатирован только качественно.

В случае HCHO распад перекисного радикала $HCOOO^{\cdot}$ должен привести к возникновению либо CO_2 и OH, либо к CO и HO_2. Нахождение среди продуктов окисления HCHO перекиси водорода, образующейся из HO_2, могло бы явиться подтверждением такого распада. Насколько нам известно, H_2O_2, однако, никогда не упоминается в числе веществ, получающихся при окислении HCHO. Причиной этого является, по нашему мнению, то, что с помощью использованных упомянутыми авторами методов анализа невозможно отличить органическую перекись от H_2O_2; а так как ожидалось образование первой, то все количество констатированной перекиси принимали за HCOOOH.

При переходе к более высоким температурам ($>300°$) все большее значение начнет приобретать уже не окисление ацила, а его распад. В случае HCHO это приведет к образованию H (а следовательно, и H_2) и CO, в случае же CH_3CHO — к образованию CH_3 и CO. Для CH_3 естественно предположить реакцию $CH_3 + O_2 \rightarrow HCHO + OH$. Необходимо подчеркнуть, что, согласно современным данным, распад формила происходит со значительно большей энергией активации ($E \geqslant 26$ ккал/моль [21]), чем энергия активации распада ацетила ($E \approx 14-18$ ккал/моль [20, 21]). Поэтому нам представляется вероятным, что в некотором температурном интервале окисление совместно присутствующих HCHO и CH_3CHO может осуществляться для первого через окисление формила, а для второго — через распад ацетила.

Термическое медленное окисление углеводородов протекает с измеримыми скоростями в температурном интервале 300—450°. На всем протяжении этого интервала нам при окислении C_3H_6 и C_3H_8 не удалось найти и следов гидроперекисей ацилов. Это приводит к заключению о том, что перекисные ацильные радикалы распадаются в этих условиях. В отношении CH_3CHO можно думать, что мало вероятно образование не только гидроперекиси, но и самого перекисного ацетильного радикала. Действительно, элементарный расчет показывает, что если принять для реакции

$$CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$$

энергию активации 18 ккал/моль, предэкспоненциальный множитель — 10^{13} сек$^{-1}$, а для реакции $CH_3CO + O_2$ энергию активации 2 ккал/моль и стерический фактор 10^{-3}, то отношение скоростей двух реакций ацетила — распада и окисления — уже при 300° будет равно 10^2. С ростом температуры (выше 300°) это отношение будет становиться еще бо́льшим, и, следовательно, окисление CH_3CHO в рамках общей реакции окисления углеводородов сведется к возникновению CH_3CO, его распаду и образованию по одной молекуле CO, H_2O и HCHO (из CH_3).

Иначе обстоит дело с дальнейшим превращением в этих температурных условиях HCHO. Соответствующий расчет (при энергии активации реакции $HCO \rightarrow H + CO$ 26 ккал/моль, предэкспонент — 10^{13} сек$^{-1}$, энергии активации реакции $HCO + O_2$ 2 ккал/моль, стерический фактор 10^{-3})

---

[1] Для образования CH_3OH авторы предлагают реакции

1) $CH_3C(=O)O-O\cdot \rightarrow CO_2 + CH_3\dot{O}$ и 2) $CH_3\dot{O} + RH \rightarrow CH_3OH + R$

дает для отношения скоростей распада формила к его окислению при 300° величину $\sim 0{,}1$, а при 350° $\sim 0{,}8$. Значения эти нужно рассматривать, понятно, только как приблизительные. Даже небольшое (допустим, на 3 ккал) увеличение принятой нами разности в энергиях активации распада и окисления формила уменьшит величину этого отношения при 300° до 0,01, а при 350° до 0,1. В результате приходим к тому, что в интервале 300—400° дальнейшее превращение подавляющей части HCHO представляет собой последовательный переход в HCO, HCOOO·, изомеризацию последнего в $\dot{C}(=O)$—OOH с последующим распадом либо в CO_2 и OH, либо в CO и HO_2. И тот, и другой пути распада приводят к образованию из одной молекулы HCHO по одной молекуле CO и H_2O (во втором случае H_2O получится из H_2O_2, образующейся из HO_2).

Второй путь распада HCOOO· имеет для наших целей вскрытия механизма окисления углеводородов особенное значение, так как является правдоподобным источником образования радикалов HO_2, а следовательно, и H_2O_2. Последняя всегда появляется при окислении углеводородов.

Предполагаемые пути дальнейшего окисления альдегидов приводят к равенству молекулярных количеств образующихся в конечном итоге H_2O и $(CO + CO_2)$. При этом из одной молекулы CH_3CHO получаются по две молекулы, а из одной молекулы HCHO — по одной молекуле H_2O и CO. Как было показано в настоящей работе, именно эти соотношения были приняты нами при составлении схем окисления пропилена и пропана. Поэтому намеченная здесь для окисления альдегидов последовательность элементарных процессов не изменит результатов проверки этих схем вычислением по ним количеств конечных продуктов.

О ДВУХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЯХ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Результаты проведенного нами изучения окисления пропана приводят к следующему качественному объяснению наличия у углеводородов двух — верхней и нижней — областей самовоспламенения.

По Н. Н. Семенову самовоспламенение углеводородов представляет собой тепловой взрыв, который возникает в результате самоускорения цепной окислительной реакции с вырожденными резветвлениями. Если бы такую реакцию удалось осуществить в изотермических условиях, взрыв, в случае его наступления, имел бы чисто цепную природу. На самом же деле обычно самоускорение реакции приводит к нарушению равновесия между скоростью выделения тепла и скоростью теплоотдачи. Таким образом имеет место и тепловое самоускорение реакции — в результате взрыв будет иметь цепочно-тепловую природу. Условием взрыва, следовательно, является достижение по ходу реакции скоростью тепловыделения Ф ($\Phi = wQ$, где w — скорость, а Q — тепловой эффект реакции) некоторого критического значения, определяемого условиями проведения опыта.

Как было показано выше, окисление пропана с ростом начальной температуры претерпевает и химические и кинетические изменения. Эти изменения определяют зависимость характера процесса от температуры.

Во первых, с ростом начальной температуры резко снижается тепловой эффект реакции. Это является результатом изменения с температурой соотношения между различными химическими направлениями, со-

существующими в рамках общей реакции окисления. Действительно, окисление пропана слагается из собственно окисления углеводорода и крекинга его. Из них первое направление реакции сопровождается выделением тепла, второе — поглощением его. С повышением начальной температуры растет удельный вес крекинга и, следовательно, уменьшается тепловой эффект реакции. Благодаря сведению баланса по продуктам, мы получили возможность вычислить тепловой эффект общей реакции окисления пропана при разных температурах. Для смеси $2C_3H_8 + O_2$ и начальном давлении 300 мм тепловой эффект в расчете на один моль вошедшего в реакцию пропана оказался равным при 285° — 144 ккал/моль, 300° — 140 ккал/моль, 370° — 97 ккал/моль, 420° (точке с нулевым значением температурного коэффициента) — 74 ккал/моль и 465° — 62 ккал/моль. Таким образом, тепловой эффект реакции действительно резко снижается с ростом начальной температуры.

Вторым необычным проявлением влияния увеличения температуры на окисление углеводородов и, в частности, пропана является возникновение в некотором температурном интервале отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Это явление демонстрируется для смеси $2C_3H_8 + O_2$ при начальном давлении 300 мм рт. ст. данными таблицы 7 [11], в которой приведены значения максимальной скорости окислительной реакции в этой смеси при разных температурах.

Таблица 7

T, °C	285	300	370	420	465
$w_{max} \cdot 10^5$, моль/л·сек	0,57	1,11	5,5	1,15	4,8

Как видим, в интервале 370 — 420° с ростом температуры происходит уменьшение скорости реакции и температурный коэффициент скорости приобретает отрицательные значения. Нами было показано, что химическая причина такого уменьшения скорости с ростом температуры заключается в постепенной утрате ацетальдегидом, в данном случае начиная с 370°, способности служить разветвляющим агентом. При 420° температурный коэффициент скорости проходит через нулевое значение. С дальнейшим повышением температуры он снова приобретает положительные значения и при 465° скорость реакции приблизительно сравнивается со скоростью при 370°.

В результате, благодаря изменениям в ходе общей реакции окисления (увеличению удельного веса крекинга и исчезновению, начиная с некоторой температуры, разветвляющего действия ацетальдегида) произведение wQ [1] с ростом начальной температуры дважды достигает макси-

[1] Мы пользуемся значениями тепловых эффектов, рассчитанных из данных, относящихся к концу реакции, а не к моменту, отвечающему максимуму скорости. Мы вынуждены были это сделать, так как для многих температур баланс сведен только в конце реакции. Расчет теплового эффекта, произведенный для одной температуры и в максимуме скорости и в конце реакции, показал, что в первом случае он, как и следовало ожидать, меньше, чем во втором. Для наших рассуждений, однако, важны не столько абсолютные значения тепловых эффектов, сколько соотношения между ними при различных температурах. Можно думать, что эти соотношения сохраняются и при уменьшенных абсолютных значениях тепловых эффектов, отвечающих моменту максимума скорости.

мальных значений. При этом, как видно из таблицы 8, это произведение, критическая величина которого определяет переход ко взрыву, приобретает максимальные значения как раз в тех температурных областях — нижней (340 — 370°) и верхней (500°), — в которых обыкновенно и происходит самовоспламенение углеводородов.

Таблица 8

T, °C	$w_{max} \cdot 10^5$ моль/л.сек	Q ккал/моль	$wQ \cdot 10^5$
285	0,57	144	82
300	1,11	141	156
370	5,5	97	595
420	1,15	74	85
465	4,8	62	300

Следует подчеркнуть, что из двух сомножителей произведения wQ только для первого — скорости реакции — зависимость от температуры представляет собой кривую с двумя максимумами. Второй же сомножитель — тепловой эффект реакции — монотонно спадает с увеличением температуры. Таким образом, вид зависимости wQ от температуры скорее определяется изменениями, происходящими при этом со скоростью общего процесса окисления, чем с энергетическим его балансом.

Однако уменьшение теплового эффекта с ростом температуры имеет большое значение, так как приводит к расширению температурного интервала, на границах которого — нижней и верхней — достигаются критические значения произведения wQ. Сохранение с ростом температуры величины теплового эффекта постоянной, а тем более ее увеличение с повышением температуры имело бы своим следствием расширение области низкотемпературного воспламенения и сдвиг в сторону низких температур области верхнетемпературного воспламенения, т. е. температурный интервал, разделяющий эти две области, сильно бы уменьшился. Более того, при соответствующем подборе растущих с температурой значений теплового эффекта области нижне- и верхнетемпературного воспламенения могут и полностью слиться.

Таким образом, мы приходим к выводу, что объяснять, как это делалось до сих пор, наличие у углеводородов двух температурных областей самовоспламенения одной только своеобразной зависимостью скорости реакции от температуры является недостаточным. Большое значение имеет еще и резкое уменьшение с ростом температуры теплового эффекта, являющееся следствием увеличения с температурой соотношения между крекинговым и окислительным направлениями реакции.

Во всем приведенном рассуждении предполагается, что как нижне-, так и верхнетемпературное самовоспламенение представляют собой тепловой взрыв, возникающий на основе цепной реакции с вырожденными разветвлениями. Такое происхождение взрыва несомненно в нижнетемпературной (в том числе и холоднопламенной) области, в которой, как показано нами, CH_3CHO является веществом, обусловливающим вырожденное разветвление. С повышением температуры, однако, CH_3CHO утрачивает свою способность вызывать разветвление, что приводит к уменьшению скорости реакции (область отрицательного температурного коэффициента) и к постепенной утрате S-образности кривой $\Delta p - t$. Хотя дальнейшее

повышение начальной температуры (сверх температуры с нулевым значением температурного коэффициента) приводит вновь к росту скорости, однако причина снова появляющегося самоускорения реакции остается неясной, поскольку ни CH_3CHO ни HCHO в этом температурном интервале разветвления уже не вызывают. Не исключено, что дальнейшее уточнение кривых $\Delta p - t$ при температурах, примыкающих к границе верхнетемпературного самовоспламенения, приведет к установлению для них тангенциального закона. В этом случае будет показано возникновение в этой части верхнетемпературной области положительного взаимодействия цепей, подобно тому как для C_2H_6 это было найдено Чирковым и Энтелисом [28]. Возможно, однако, что при этих высоких температурах не только крекинг, но и окисление представляют собой неразветвленную цепную реакцию, и, следовательно, восстанавливающееся самоускорение реакции имеет исключительно тепловое происхождение. Это обстоятельство не внесет принципиальных изменений в развитые выше представления о причинах наличия двух температурных областей самовоспламенения углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Штерн, С. С. Поляк. ДАН СССР, **65**, 311 (1949).
2. С. С. Поляк, В. Я. Штерн. Журн. физ. химии, **27**, 341 (1953).
3. С. С. Поляк, В. Я. Штерн. Журн. физ. химии, **27**, 631 (1953).
4. С. С. Поляк, В. Я. Штерн. ДАН СССР, **95**, 1231 (1954).
5. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман. ДАН СССР, **91**, 581 (1953).
6. С. С. Поляк. Диссертация. Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1949.
7. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951).
8. D. W. E. Axford, R. G. W. Norrish. Proc. Roy. Soc., **A 192**, 518 (1948).
9. C. A. McDowell, J. H. Thomas. J. Chem. Soc., 2208 (1949).
10. Н. Я. Черняк, В. Я. Штерн. ДАН СССР, **78**, 91 (1951).
11. Н. Я. Черняк, В. Л. Антоновский, А. Ф. Ревзин, В. Я. Штерн. Журн. физ. химии, **28**, 240 (1954).
12. Л. А. Репа, В. Я. Штерн. ДАН СССР, **91**, 309 (1953).
13. В. Я. Штерн. Журн. физ. химии, **28**, 613 (1954).
14. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954.
15. F. B. Marcotte, W. A. Noyes. Disc. Far. Soc., № 10, 236 (1951).
16. G. A. Gray. J. Chem. Soc., 3150 (1952).
17. S. Bywater, E. W. R. Steacie. J. Chem. Phys., **19**, 319 (1951).
18. C. F. Cullis, C. N. Hinshelwood. Disc. Far. Soc., The labile molecule, N. **2**, 111, 117 (1947).
19. Н. В. Фок. Диссертация. Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1951.
20. D. H. Volman, W. M. Graven. J. Am. Chem. Soc., **75**, 3111 (1953).
21. E. W. R. Steacie. Atomic and free radical reactions. N. Y., 1946.
22. Г. Б. Сергеев, В. Я. Штерн. ДАН СССР, **91**, 1357 (1953).
23. W. A. Bone, J. B. Gardner. Proc. Roy. Soc., **A 154**, 297 (1936).
24. F. F. Snowden, D. W. Style. Trans. Far. Soc., **35**, 426 (1939).
25. D. M. Newitt, L. M. Baxt. J. Chem. Soc., 1711 (1939).
26. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 182 (1948).
27. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов. ДАН СССР, **90**, 583 (1953).
28. Н. М. Чирков, С. Г. Энтелис. Журн. физ. химии **22**, 930 (1948).

Н. В. ФОК и А. Б. НАЛБАНДЯН

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В течение нескольких десятков лет реакции окисления углеводородов находятся в центре внимания исследователей. Большой интерес к этим реакциям объясняется тем, что в ходе окисления углеводородов образуются ценные кислородсодержащие продукты типа альдегидов, спиртов, кислот и др. Несмотря на высокий интерес к этой проблеме, до настоящего времени химическая кинетика не располагает более или менее достоверным механизмом окисления даже простейших углеводородов.

Экспериментальными работами твердо установлен цепной характер этих реакций. Показано, что носителями цепей являются атомы и радикалы и что реакция окисления имеет сложный характер. Усилия исследователей за два последних десятилетия были направлены к идентификации всех промежуточных и конечных продуктов, возникающих в ходе термического окисления углеводородов. Эти исследования проводились главным образом при высоких температурах, когда такие промежуточные соединения, как органические перекиси, неустойчивы, а альдегиды и спирты подвергаются дальнейшему окислению. Ввиду этого большое число предложенных в различное время схем реакции не полностью отображает истинный механизм окисления углеводородов. Анализ данных по термическому окислению углеводородов показывает, что только сильным понижением температуры можно свести до минимума реакции дальнейшего окисления и разложения промежуточных соединений и тем самым получить возможность изучить механизм реакции, не усложненный побочными или параллельными процессами.

Возбуждение реакции окисления при низких температурах можно осуществить различными способами. Гомогенный и гетерогенный катализ во многих случаях связан с облегчением инициирования. Идя по этому пути, исследователи получили важные результаты, проливающие свет на механизм реакций окисления. Интересны в этом отношении работы Н. М. Эмануэля и его сотрудников [1].

К другим, наиболее важным способам инициирования относится метод фотохимического инициирования. Этот метод был успешно применен К. И. Ивановым и его сотрудниками [2] для изучения механизма низкотемпературного окисления жидких углеводородов. Указанные исследователи, применив ультрафиолетовый свет, получили и выделили ряд перекисных соединений, определение строения которых позволило сделать важные выводы о механизме окисления углеводородов.

Фотохимическое окисление низших газообразных углеводородов впервые было осуществлено А. Б. Налбандяном [3], использовавшим для

инициирования реакции окисления алкильные радикалы, образующиеся при фотосенсибилизированном атомами ртути распаде углеводородов.

Настоящее сообщение является кратким обзором наших работ [3, 4], посвященных реакциям фотохимического сенсибилизированного ртутью окисления метана, этана и пропана. Механизм низкотемпературного окисления пропана изучен нами более подробно. Основные выводы, сделанные относительно механизма окисления пропана, как показали наши опыты, могут быть распространены на механизмы низкотемпературного окисления метана и этана.

О МЕТОДЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО РТУТЬЮ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Метод основан на явлении расщепления углеводородной молекулы на алкильный радикал и атом водорода при столкновении возбужденного атома ртути с углеводородной молекулой.

Реакции разложения различных углеводородов, сенсибилизированных атомами ртути, изучались Стиси с сотрудниками [5]. Они показали однозначно [6], что при комнатной температуре при фотохимическом распаде пропана первичным актом является расщепление молекулы пропана на изопропильный радикал (свыше 93%) и атом водорода. Преимущественное образование изопропильного радикала подтверждается данными других авторов, а также нащими исследованиями.

Рассмотрим более подробно, какова судьба возбужденных атомов ртути в системе, состоящей из углеводорода и кислорода, поскольку в последнее время этот вопрос был предметом обсуждения в связи с нашими работами, а также в связи с работой по фотосенсибилизированному атомами ртути окислению метана и этана, выполненной Греем [7] в 1952 г., который последовал по пути наших исследований, кстати сказать, без ссылки на них в должном месте.

Возбужденные атомы ртути, находящиеся в состоянии $^3P_1$ при соударении с молекулами газа могут либо потерять энергию в 4,88 эл. вольт и перейти в нормальное состояние, либо потерять энергию в 0,22 eV и перейти в метастабильное состояние $^3P_0$. По данным Земанского [8], различные газы обладают различными поперечниками тушения флуоресценции возбужденных атомов ртути.

В частности, кислород обладает поперечником тушения примерно в 8 раз бо́льшим, чем пропан. Поэтому естественно предположить, как это и сделал Дарвент [9], что химический эффект при наличии кислорода в смеси углеводорода со ртутью связан не с действием алкильных радикалов, а атомов кислорода, образующихся по реакции

$$Hg\,(^3P_1) + O_2 = HgO + O. \qquad (1)$$

Если такая реакция имеет место, то можно считать, что действительно зарождение реакции окисления пропана (тем более—метана и этана) связано с образующимися атомами кислорода, а не алкильными радикалами, вероятность образования которых в присутствии кислорода ничтожна.

Для выяснения этого вопроса нами были поставлены специальные опыты по изучению тушащего действия кислорода в условиях фотохимической реакции окисления пропана при комнатной температуре и давлении реагирующей смеси 50 мм рт. ст. В этих опытах широко варьировалось содержание кислорода в реагирующей смеси посредством замены части кислорода азотом, при неизменном парциальном давлении пропана и общем давлении смеси.

Влияние изменения содержания кислорода на скорость реакции определялось по скорости образования органической перекиси, являющейся, как было показано нами в 1949 г. [4], единственным продуктом реакции при комнатной температуре. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость скорости образования перекиси от содержания кислорода в реагирующей смеси

Состав исходной смеси, % по объему			Скорость образования перекиси, $\frac{\text{мм рт. ст.}}{\text{сек.}}$
C_3H_8	O_2	N_2	
50	50	0	0,0128
50	36,7	13,3	0,0139
50	25,0	25,0	0,0110
50	4,0	46,0	0,0117
50	0,75	49,25	0,0110

Из таблицы видно, что скорость образования перекиси практически не меняется при уменьшении концентрации кислорода до 0,75%.

Аналогичные результаты были получены при замене азота окисью углерода, обладающей поперечником тушения, в 20 раз бо́льшим, чем поперечник тушения азота. Эти результаты приводят нас к однозначному выводу о том, что как кислород, так и окись углерода и азот переводят возбужденные атомы ртути в метастабильное состояние. В этом состоянии, как известно, атомы ртути еще обладают достаточной энергией $\left(108\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right)$, чтобы расщепить молекулы метана, этана и пропана $\left(92—100\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right)$ на алкильные радикалы и атом водорода.

Описанные выше опыты позволяют считать, что атомы кислорода, могущие возникнуть в реакции (1), не играют существенной роли в инициировании реакции фотохимического окисления углеводородов. Можно привести еще некоторые доводы против инициирования реакции атомами кислорода. Таким образом, наличие кислорода в системе ртуть—углеводород не изменяет первоначальный путь генерирования углеводородных радикалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Как отмечалось выше, исследования скорости фотохимической реакции окисления пропана, проведенные в струевых условиях при различных составах и давлениях реагирующей смеси, показали, что единственным продуктом реакции являются органические перекиси. В первую очередь было подробно изучено строение образующейся перекиси. Необходимые для этих целей количества перекиси были получены на циркуляционной установке в реакторе, облучаемом изнутри. Выход перекиси в этом реакторе равнялся 0,1 г/час. На рис. 1 изображены две полярограммы: полярограмма синтетической гидроперекиси изопропила, полученной по способу С. С. Медведева и Е. Алексеевой студентом МГУ Б. И. Макольцом, и полярограмма перекиси, полученной в реакции окисления. Эти по-

лярограммы совпадают по форме; кроме того, одинаковые количества перекиси дают одинаковые по высоте волны. Что полученная перекись является гидроперекисью, видно также по кинетике выделения иода из кислого раствора иодистого калия. Выделение иода из конденсата, полученного при окислении пропана, заканчивается в течение 50—60 мин., между тем как диалкилперекись выделяет иод полностью только лишь через сутки. Элементарный анализ конденсата также подтвердил образование гидроперекиси.

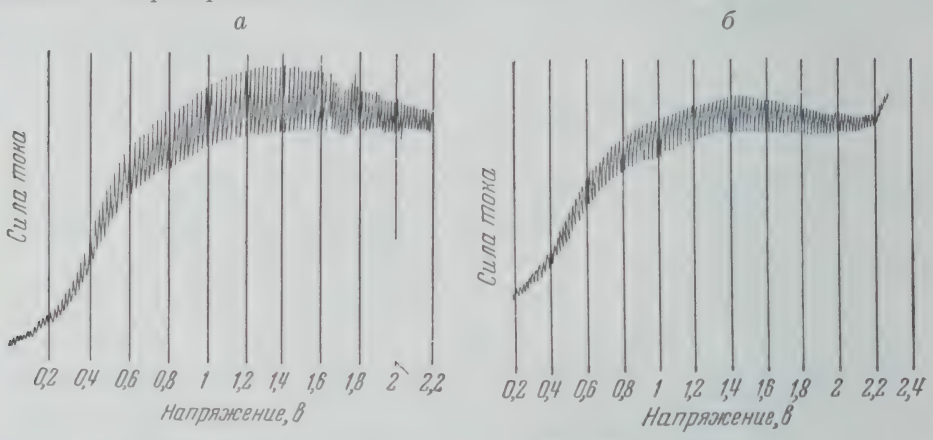


Рис. 1. Полярограммы гидроперекиси изопропила:
а — синтетического продукта; *б* — продукта реакции фотоокисления пропана

С целью установления строения гидроперекиси были изучены продукты ее термического разложения, а также продукты распада под действием щелочи.

При разложении перекиси нагреванием ее до 200°, а также под действием щелочи в обоих случаях в продуктах распада был обнаружен ацетон и не было найдено альдегидов. Из литературных данных известно, что при окислении пропана, катализированного бромистым водородом, пропан окисляется преимущественно в ацетон. Было интересно выяснить, каково действие бромистого водорода на гидроперекись, полученную в реакции фотохимического окисления пропана.

С этой целью определенное количество перекиси было запаяно в откачанную ампулу вместе с некоторым количеством бромистого водорода. После стояния на холоду при комнатной температуре ампула была вскрыта, и был проведен анализ на перекись, альдегиды и ацетон. Анализ показал полное отсутствие перекиси. Альдегидов в продуктах реакции обнаружено не было.

Был найден ацетон в количестве около 32% от исходной перекиси. Остальная часть разложившейся перекиси, повидимому, перешла в изопропиловой спирт по реакции

$$2C_3H_7OOH + HBr \rightarrow 2C_3H_7OH + H_2O + Br_2.$$

Бурное выделение брома при взаимодействии бромистого водорода с перекисью было заметно на-глаз при оттаивании конденсата.

Совокупность всего экспериментального материала, полученного по разложению перекиси в присутствии щелочи, бромистого водорода, при выдерживании в термостате с температурой 200°, приводит нас к выводу, что полученная гидроперекись является гидроперекисью изопропила.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА И ДАВЛЕНИЯ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ

На рис. 2 показана зависимость выхода гидроперекиси изопропила от времени пребывания эквимолекулярной смеси в зоне освещения. Из рисунка видно, что при временах контакта до 10 сек. указанная зависимость является линейной. При дальнейшем увеличении времени контакта наблюдается уменьшение скорости образования перекиси. При бо́льших временах контакта скорость реакции остается неизменной. Ввиду отсутствия в продуктах реакции других веществ, наличие области насыщения, очевидно, обусловлено уводом ртути из зоны освещения по реакции

$$C_3H_7OOH + Hg \rightarrow C_3H_7OH + HgO.$$

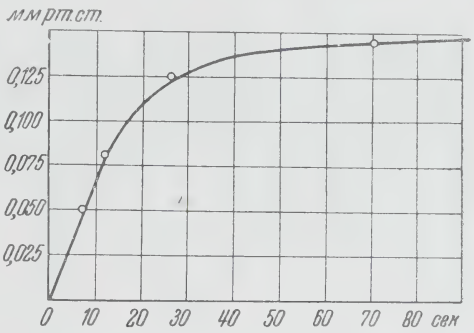


Рис. 2. Зависимость выхода гидроперекиси изопропила от времени контакта

Вследствие сильного взаимодействия при больших временах контакта паров ртути с перекисью мы были вынуждены при анализе экспериментальных данных ограничиться прямолинейными участками кинетических кривых, где взаимодействием паров ртути с перекисью можно было пренебречь.

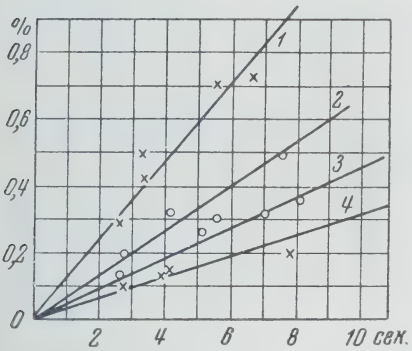


Рис. 3. Зависимость выхода гидроперекиси изопропила, % от (C_3H_8), от времени контакта для смесей состава: *1* — 10% C_3H_8 и 90% O_2; *2* — 20% C_3H_8 и 80% O_2; *3* — 50% C_3H_8 и 50% O_2; *4* — 80% C_3H_8 и 20% O_2

На рис. 3 приведены прямолинейные участки кинетических кривых, полученные при использовании смесей, содержащих 10, 20, 50 и 80% пропана.

Как видно из рис. 4, при увеличении концентрации пропана степень его превращения в перекись уменьшается. Однако скорость образования перекиси при этом растет, достигая максимума при малом содержании кислорода в смеси.

При исследовании зависимости скорости образования перекиси от давления исходной смеси, содержащей 50% пропана и 50% кислорода, найдено, что степени превращения пропана в перекись при давлениях 8, 50 и 250 мм рт. ст. относятся, как 1 : 0,4 : 0,13.

В этом случае, так же как и в опытах с различными составами смеси, с увеличением давления пропана увеличивается скорость образования перекиси и уменьшается степень превращения пропана в перекись.

Зависимость скорости образования перекиси от давления пропана хорошо описывается эмпирической формулой

$$w = \frac{A\,(C_3H_8)}{1 + B\,(C_3H_8)}\,.$$

Зависимость $\frac{1}{(C_3H_7OOH)}$ от $\frac{1}{(C_3H_8)}$, при времени контакта, равном 2 сек. найденная из опыта, изображена на рис. 5.

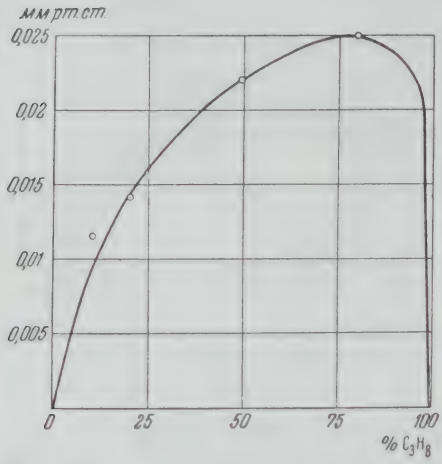


Рис. 4. Зависимость выхода гидроперекиси изопропила от содержания пропана в смеси при времени контакта 2 сек.

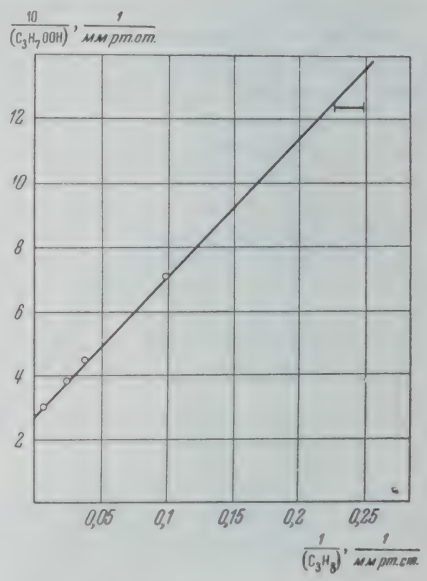


Рис. 5. Зависимость величины $\frac{1}{(C_3H_7OOH)}$ от $\frac{1}{(C_3H_8)}$

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА И РАЗБАВЛЕНИЯ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ ИЗОПРОПИЛА

Для решения вопроса о том, где происходит обрыв реакционных цепей — в объеме или на стенках реакционного сосуда, было изучено влияние интенсивности света и добавок инертного газа на скорость образования перекиси.

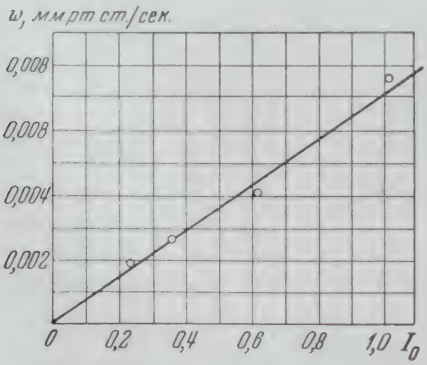


Рис. 6. Зависимость скорости образования перекиси от интенсивности света

Как видно из рис. 6, скорость образования перекиси растет линейно с интенсивностью света, что указывает на то, что гибель радикалов происходит по первому порядку.

Опыты по шестикратному разбавлению реагирующей смеси при 50 мм рт. ст. азотом показали, что инертный газ не влияет на скорость образования перекиси. Эти данные говорят о том, что при давлении реагирующей смеси, равном 50 мм рт. ст., обрыв цепей происходит еще в кинетической области.

Для кинетической области должно соблюдаться условие

$$\frac{\varepsilon\, pd}{\lambda_0} < 0{,}5,$$

где ε — вероятность гибели активного центра на поверхности сосуда; p — давление; d — диаметр реакционного сосуда; λ_0 — длина свободного пробега активного центра при $p=1$ мм. рт. ст. Для наших опытов расчет дает значение $\varepsilon < 2 \cdot 10^{-5}$, что хорошо согласуется с величиной, полученной для кинетической области в реакции окисления водорода А. Е. Бирон и А. Б. Налбандяном [10].

О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

На основании приведенного выше экспериментального материала и обсуждения отдельных элементарных стадий, приводящих к образованию перекиси, можно предложить механизм низкотемпературного фотохимического окисления пропана, хорошо описывающий полученные нами кинетические закономерности. При этом для объяснения эмпирической формулы, дающей зависимость выхода перекиси от давления пропана, мы вводим предположение о том, что атом ртути, находящийся в метастабильном состоянии, при столкновении с молекулой пропана образует вначале возбужденную молекулу пропана, которая затем либо распадается на изопропильный радикал и атом водорода, либо дезактивируется при столкновении с другими молекулами пропана. Поскольку вероятность дезактивации при столкновении с молекулами пропана значительно больше, чем при столкновении с молекулами кислорода, процесс дезактивации при больших концентрациях пропана начинает преобладать: над процессом распада.

В целом механизм низкотемпературного окисления пропана может быть представлен следующей последовательностью элементарных стадий

$$\mathrm{Hg}\,(^1S_0) + h\nu \rightarrow \mathrm{Hg}\,(^3P_1);$$
$$\mathrm{Hg}\,(^3P_1) + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{Hg}\,(^3P_0) + \mathrm{O_2} \text{ или } \mathrm{O_2}\,^*;$$
$$\mathrm{Hg}\,(^3P_0) + \mathrm{C_3H_8} \rightarrow \mathrm{Hg}\,(^1S_0) + \mathrm{C_3H_8}\,^*;$$
$$\mathrm{C_3H_8}\,^* = \mathrm{C_3H_7} + \mathrm{H}; \qquad (a)$$
$$\mathrm{H} + \mathrm{C_3H_8} = \mathrm{C_3H_7} + \mathrm{H_2}; \qquad (b)$$
$$\mathrm{C_3H_7} + \mathrm{O_2} = \mathrm{C_3H_7OO}; \qquad (1)$$
$$\mathrm{C_3H_7OO} + \mathrm{C_3H_8} = \mathrm{C_3H_7OOH} + \mathrm{C_3H_7}; \qquad (2)$$
$$\mathrm{C_3H_7OO} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{обрыв} \qquad (3)$$

Воспользовавшись методом стационарных концентраций, можно получить на основании приведенного механизма выражение для скорости образования гидроперекиси изопропила

$$w = 2I_0 \frac{k_2}{k_3} \frac{(\mathrm{C_3H_8})}{1 + \frac{k_b}{k_a}(\mathrm{C_3H_8})},$$

где I_0 — число поглощенных квантов света; k_a, k_b, k_2, k_3 — константы скоростей соответствующих реакций. Это выражение по форме совпадает с приведенной выше эмпирической формулой.

Выражение для скорости можно переписать в виде

$$\frac{1}{w} = \frac{k_3}{2I_0k_2} \cdot \frac{1}{(\mathrm{C_3H_8})} + \frac{k_b}{k_a} \frac{k_3}{2I_0k_2}.$$

Воспользовавшись данными рис. 5, можно вычислить отношение $\frac{k_b}{k_a}$, представляющее собой отношение константы скорости дезактивации возбуж-

денной молекулы пропана к константе скорости распада на изопропильный радикал и атом водорода. Из рисунка находим $\frac{k_b}{k_a} = 0{,}075 \frac{1}{\text{мм рт. ст.}}$. Отношение этих констант можно вычислить независимым путем, исходя из следующих теоретических предположений. Величину k_b можно положить равной константе скорости бимолекулярной реакции, т. е. $10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{молекул} \cdot \text{сек}}$. При этом принимаем, что перераспределение происходит при каждом столкновении из-за резонанса частот. Константу k_a можно считать пропорциональной характеристической частоте ν связи C — H в молекуле пропана ($\nu = 9 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$). Однако если учесть, что на вторичной связи в молекуле пропана будет сосредоточено больше $90 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ (энергия связи C — H) и что в перераспределении энергии принимают участие только валентные колебания, получим для k_a следующее выражение

$$k_a = 2\nu \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^{s-1} \frac{1}{\text{сек.}}.$$

Здесь $\varepsilon = 108 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ — энергия метастабильного уровня атома ртути; $\varepsilon_0 = 90 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ — энергия связи C — H у вторичного атома углерода; $s = 10$ — число степеней свободы.

Вычисленное на основе этих предположений отношение констант $\frac{k_a}{k_b} = 1{,}8 \cdot 10^{17} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3}$ хорошо согласуется как с найденным из нашей работы значением

$$\frac{k_a}{k_b} = 4{,}5 \cdot 10^{17} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3},$$

так и с величиной $5{,}6 \cdot 10^{17} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3}$, рассчитанной из работы Стиси на основании данных по зависимости выхода водорода от давления пропана.

Исходя из того же предположения о пропорциональности величины k_a вероятности перераспределения энергии, можно вычислить отношение числа образующихся нормальных радикалов к числу изопропильных радикалов. Так как число атомов водорода у первичных атомов углерода равно 6, а $\varepsilon_0 = 95 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, то

$$\frac{N_{\text{норм}}}{N_{\text{изо}}} = \frac{6}{2} \left(\frac{\frac{108-95}{108}}{\frac{108-90}{108}}\right)^9 = 0{,}16.$$

Здесь $N_{\text{норм}}$ — число нормальных радикалов; $N_{\text{изо}}$ — число радикалов изостроения.

Таким образом, число нормальных радикалов должно составить 14% от общего числа радикалов. Однако если учесть, что атом водорода при взаимодействии с пропаном дает в основном изопропильный радикал, то концентрация нормальных радикалов уменьшится до величины 7%, найденной Стиси.

То обстоятельство, что часть энергии, поглощенной системой, рассеивается, не приводя к возникновению радикалов, говорит о том, что истинная длина цепи должна быть больше определенной на основе изме-

рения квантового выхода. Проводя соответствующие элементарные вычисления для комнатной температуры, получаем, что $\nu = 3$ при учете двух активных центров.

РЕАКЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При повышении температуры от комнатной до 300° в продуктах реакции, наряду с гидроперекисью изопропила, последовательно появляются следующие продукты более глубокого окисления пропана: ацетальдегид, формальдегид, окись углерода и ацетон. На рис. 7 приведена зависимость выхода этих продуктов от температуры при постоянном времени контакта, равном 30 сек. Кривые *1—5* изображают соответственно: содержание перекиси, ацетальдегида, формальдегида, окиси углерода и ацетона в продуктах реакции при различных температурах. Из

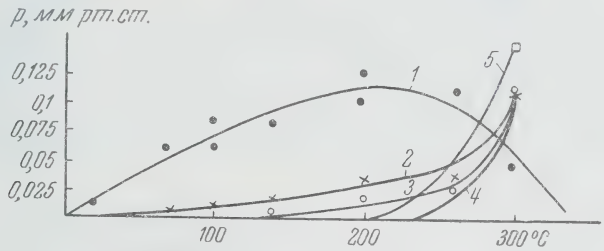


Рис. 7. Зависимость выхода продуктов окисления пропана от температуры при времени контакта 30 сек. Кривые *1 — 5* изображают выходы перекиси, ацетальдегида, формальдегида, ацетона и окиси углерода соответственно

рисунка видно, что выход гидроперекиси изопропила имеет максимум при 200°. С дальнейшим повышением температуры выход перекиси падает. При 350° концентрация гидроперекиси при времени контакта 30 сек.

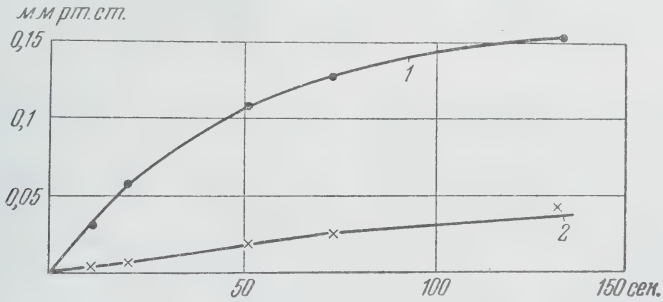


Рис. 8. Зависимость выхода перекиси (кривая *1*) и ацетальдегида (кривая *2*) от времени контакта при 100°

практически становится равной нулю. Выходы остальных продуктов реакции непрерывно растут с увеличением температуры. Длина цепи при 300° достигает 60.

Кинетические кривые накопления перекиси и ацетальдегида, полученные при 100° и давлении реагирующей системы 50 мм рт. ст., изображены на рис. 8. Эти кривые, как и при комнатной температуре, имеют линейный участок и область насыщения. Такая форма кинетических

кривых указывает на то, что оба эти продукта, повидимому, образуются независимо друг от друга. Это может произойти, если перекись и альдегид образуются из перекисного радикала по реакциям

$$C_3H_7OO + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7OOH + C_3H_7;$$

$$C_3H_7OO \rightarrow \text{альдегид}.$$

Таким образом, мы также приходим в соответствии со взглядами Н. Н. Семенова [11] и В. Я. Штерна [12] к предположению о том, что перекисный радикал при высоких температурах может распасться, образуя альдегид и новый радикал. Правда, если такое предположение верно, то в данном случае следует ожидать реакцию $C_3H_7OO \rightarrow C_2H_4O + CH_3O$, приводящую к образованию метилового спирта. К сожалению, мы не производили анализ конденсата на спирты.

Кинетические кривые, полученные при 200° (рис. 9), аналогичны приведенным выше кривым, полученным при 100°. При 200° в конденсате вместе с перекисью и ацетальдегидом обнаруживается формальдегид в количестве, примерно равном, по всему ходу кинетической кривой, количеству ацетальдегида. При 300°, наряду с обычными для низких температур про-

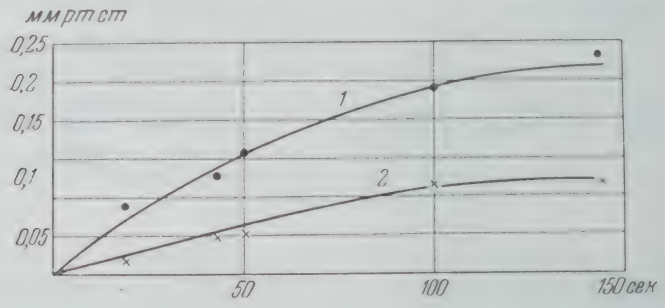


Рис. 9. Зависимость выхода перекиси (кривая *1*) и альдегидов (кривая *2*) от времени контакта при 200°

дуктами реакции, появляется окись углерода. В отличие от кинетических кривых, полученных при более низких температурах, область насыщения для выхода перекисей наступает значительно раньше, чем для альдегидов; помимо этого наблюдается непрерывный рост количества газовых продуктов реакции. Область насыщения для этой температуры нельзя объяснить только уводом ртути из зоны реакции. В данном случае мы имеем дело с установлением динамического равновесия, когда число образующихся молекул перекиси и альдегидов становится равным числу распадающихся.

Скорость реакции при высоких температурах, так же как и при комнатной температуре, не зависит от концентрации кислорода.

Так же как и при комнатной температуре, выход продуктов реакции связан линейно с интенсивностью света.

Разбавление смеси в 7 раз инертным газом не изменило скорость образования перекисей и альдегидов.

Эти факты указывают, что обрыв реакционных цепей, как и при комнатной температуре, происходит по первому порядку в кинетической области.

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И ЭТАНА

Так же как и в случае окисления пропана, главными продуктами фотохимического окисления метана и этана при комнатной температуре являются соответствующие гидроперекиси. Полярограммы полученных гидроперекисей метила и этила представлены на рис. 10 и 11.

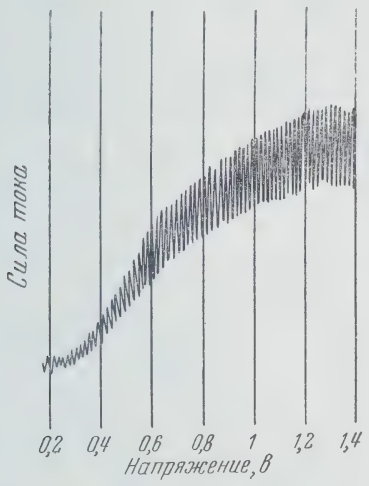


Рис. 10. Полярограмма гидроперекиси метила, полученной при фотоокислении метана

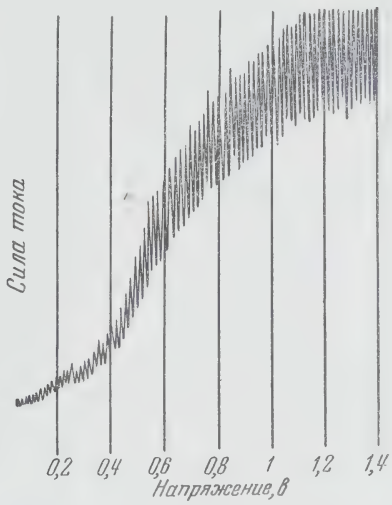


Рис. 11. Полярограмма гидроперекиси этила, полученной при фотоокислении этана

Гидроперекись этила была получена в более чистом виде, чем гидроперекись метила. Присутствовавшие в последней примеси затруднили получение волны, характерной для гидроперекиси. Полярограмма, приведенная на рис. 10, была получена только после продолжительного продувания конденсата водородом.

Кинетические кривые образования перекисей и других продуктов аналогичны кривым, полученным при окислении пропана. Они имеют линейные участки и области насыщения. При повышении температуры в продуктах окисления, наряду с перекисью, появляются: при окислении метана — формальдегид, при окислении пропана — ацетальдегид и формальдегид. Начиная с 200°, выход перекиси, метила и этила с дальнейшим повышением температуры начинает падать, между тем как выход альдегидов непрерывно растет.

При высоких температурах, свыше 300°, главными продуктами реакции становятся альдегиды, окись и двуокись углерода.

Зависимость выхода всех продуктов реакции от времени контакта, измеренная для реакции окисления

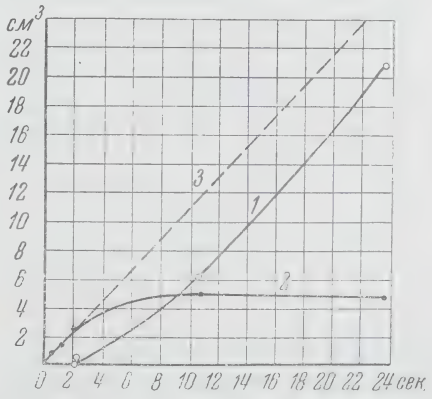


Рис. 12. Кинетические кривые расходования этана (кривая *3*), образования альдегидов (кривая *2*) и окиси и двуокиси углерода (кривая *1*) при 310°

этана, приведена на рис. 12. Кривая *1* представляет зависимость выхода полусуммы окиси и двуокиси углерода от времени контакта; кривая *2* — выход альдегидов, рассчитанный на молекулу, содержащую 2 атома углерода; кривая *3*, построенная по нескольким начальным точкам, изображает расход этана в реакции. Из рисунка видно, что при временах контакта между 0,35 и 2 сек. окисленный этан почти целиком превращается в альдегиды. При дальнейшем увеличении времени контакта скорость образования альдегидов начинает падать. С этого момента в продуктах реакции появляются окись и двуокись углерода, полусумма которых в точности равна убыли альдегидов. Из этих данных с очевидностью следует, что CO и CO_2 являются продуктами окисления альдегидов.

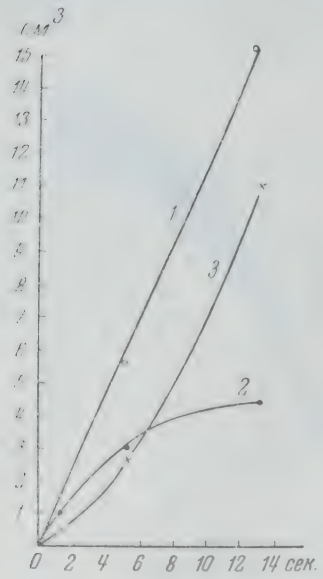


Рис. 13. Кинетические кривые расходования метана (кривая *1*), образования формальдегида (кривая *2*) и окиси углерода (кривая *3*) при 400°

Из дальнейших полярографических исследований конденсата, полученного при равных временах контакта, было найдено, что гидроперекись этила образуется и при высоких температурах, однако для ее обнаружения опыты необходимо проводить при малых временах контакта, когда она еще не успела распасться. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что относительное содержание перекиси в продуктах реакции растет с уменьшением времени пребывания ее в зоне освещения.

То, что окись углерода является продуктом более глубокого окисления промежуточных кислородсодержащих веществ, образующихся при фотохимическом окислении углеводородов, видно также из данных по окислению метана при высоких температурах. На рис. 13 приведены кинетические кривые расходования метана *1*, образования формальдегида *2* и окиси углерода *3*. Из этих кривых видно, что накопление окиси углерода со временем связано с процессом дальнейшего окисления формальдегида.

Таблица 2

Зависимость выхода альдегидов и перекиси от времени контакта. 310°; пропущено 651 см³ этана

Время контакта, сек.	Количество продуктов реакции, см³		Отношение перекись / альдегид
	альдегид	перекись	
2,6	31	0,18	0,0058
0,23	2,7	0,115	0,042
0,12	0,67	0,107	0,158

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов, полученных при изучении низкотемпературного окисления метана и этана, с данными по окислению пропана, подробно разобранными в настоящей работе, показывает, что механизм окисления этих углеводородов одинаков.

Зарождение реакций окисления газообразных насыщенных углеводородов связано с первичным процессом образования алкильных радикалов. Последние весьма быстро реагируют с кислородом, образуя перекисные радикалы, представляющие собой при комнатной температуре довольно стойкие соединения, погибающие как носители цепей только на стенках сосуда.

При комнатной температуре перекисный радикал вступает в реакцию с молекулой углеводорода, образуя гидроперекись и новый алкильный радикал.

При повышении температуры реагирующей смеси в системе, наряду с реакцией перекисного радикала с углеводородом, приводящей к образованию гидроперекиси, наблюдается, в связи с расслаблением связей в молекуле перекисного радикала, частичный его распад на кислородсодержащее соединение и на новый радикал. Из полученного нами экспериментального материала следует, что перекисные радикалы до 200° сравнительно стабильны, в результате чего главным продуктом реакции до этой температуры все еще являются гидроперекиси.

При высоких температурах вероятность реакции распада перекисного радикала увеличивается. В связи с этим уменьшается количество перекисей, обнаруживаемых в продуктах реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **87**, 241 (1951); З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **87**, 437 (1952); З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **87**, 861 (1952).
2. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1949.
3. А. Б. Налбандян. Журн. физ. химии, **22**, 1443 (1948); А. Б. Налбандян. ДАН СССР, **66**, 473 (1949).
4. Н. В. Фок, Б. Б. Береславский, А. Б. Налбандян, В. Я. Штерн. ДАН СССР, **67**, 499 (1949); Н. В. Фок, А. Б. Налбандян. ДАН СССР, **86**, 589 (1952); Н. В. Фок, А. Б. Налбандян. ДАН СССР **85**, 1093 (1952); Н. В. Фок, А. Б. Налбандян. ДАН СССР, **89**, 125 (1953).
5. E. W. R. Steacie. Atomic and free radical reactions. N. Y. 1946; B. de B. Darwent, E. W. R. Steacie. J. Chem. Phys., **16**, 381 (1948); E. W. R. Steacie. J. Chem. Phys., **19**, 319 (1951).
6. E. W. R. Steacie. J. Chem. Phys., **19**, 326 (1951).
7. J. A. Gray. J. Chem. Soc., 3150 (1952).
8. К. Бонгефер, П. Гартек. Основы фотохимии. М., ОНТИ, Гл. ред. хим. лит-ры, 1935.
9. B. de B. Darwent. J. Chem. Phys., **20**, 1979 (1952).
10. А. Е. Бирон, А. Б. Налбандян. Журн. физ. химии, **9**, 132 (1937).
11. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951).
12. Н. Я. Черняк, В. Я. Штерн. ДАН СССР, **78**, 91 (1951).

И. И. ИОФФЕ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ[1]

Своеобразие неполного парофазного окисления ароматических углеводородов заключается в том, что здесь имеют место два резко очерченных направления реакций, а именно: 1) окисление с сохранением ароматической молекулы и внедрением в нее оксигруппы; 2) окисление с разрушением ароматического кольца и образованием производных фурана. Первое направление свойственно гомогенному термическому процессу, второе — гетерогенно-каталитическому процессу, протекающему на поверхности окислов металлов V — VII групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Наличие двух направлений процесса дает возможность путем их сравнения выявить особенности как гомогенной, так и гетерогенной реакций.

Гомогенный процесс был нами исследован на примере окисления бензола, а гетерогенно-каталитический — главным образом на примере окисления нафталина. Кинетика реакций в основном изучалась проточным методом.

Гомогенное окисление бензола молекулярным кислородом при избытке углеводорода в смеси реагентов начинает протекать с заметной скоростью около 600°. В результате реакции образуются фенол, конденсированные соединения, включающие в себя дифенил и вещества, близкие по составу к полимерам фенола, продукты полного окисления (CO и незначительные количества CO_2), а также продукты пиролитического распада (C_2H_2, C_2H_4, CH_4). Характерным для гомогенного процесса является отсутствие в продуктах реакции органических кислот и образование лишь весьма незначительных количеств хинона. Образование продуктов реакции первых трех основных групп происходит примерно в равном количестве, достигая 30—40% от вошедшего в реакцию бензола. Накопление продуктов реакции во времени, как это видно, например, из рис. 1, протекает по S-образным кривым, характерным для цепных реакций типа вырожденного взрыва. Кинетика реакции в начальный период, как видно из рис. 2, описывается, по суммарному превращению ξ уравнением Н. Н. Семенова

$$\xi = Ne^{\varphi t}, \tag{1}$$

где

$$\varphi = \text{const} \cdot e^{-\frac{32000}{T}}.$$

[1] Доклад основан на экспериментальных исследованиях, проведенных совместно с сотрудниками контактной лаборатории и Рубежанского филиала ИНОПиК, прежде всего с Я. С. Левиным, Ю. Г. Шерманом и А. М. Бескиным.

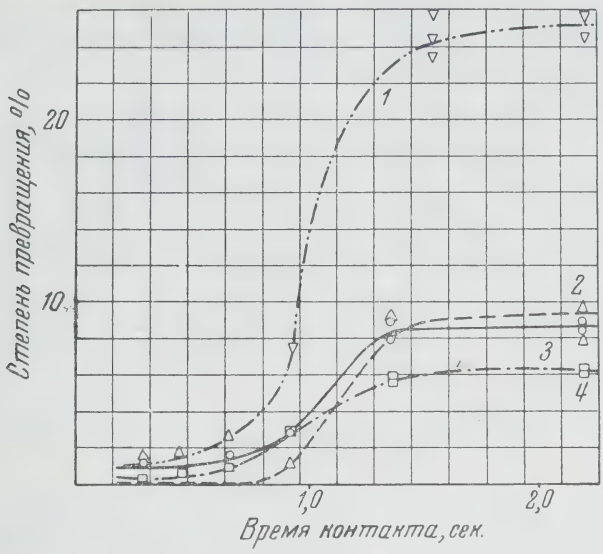
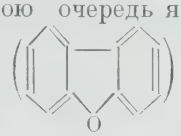


Рис. 1. Кинетические кривые гомогенного окисления бензола кислородом при 675°. $(C_6H_6) : (O_2) = 2 : 1$

1 — суммарное превращение; *2* — смолообразование; *3* — сгорание; *4* — образование фенола

При термическом окислении молекулярным кислородом фенола, являющегося простейшим продуктом гомогенного окисления бензола, процесс также имеет цепной характер, что видно из кривой рис. 3. Продукты реакции состоят из окислов углерода (главным образом CO) и значительных количеств (до 50%) конденсированных продуктов, которые в свою очередь являются смесью дифениленоксида  , нейтральных и кислых кислородсодержащих высокомолекулярных соединений. Элементарный состав последних близок к формуле двухатомных фенолов.

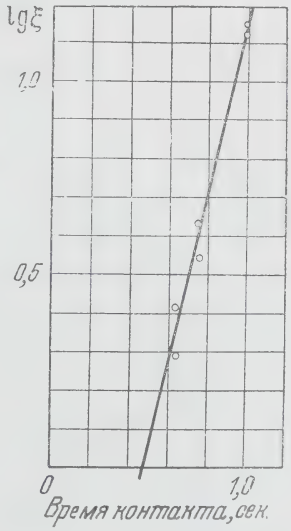


Рис. 2. Полулогарифмическая анаморфоза кривой суммарного превращения бензола для окисления при 675°

Полученный экспериментальный материал дает основание для истолкования механизма начальной стадии гомогенного окисления бензола. Процесс зарождается в результате термической диссоциации бензола на радикал фенил и водород и далее протекает по уравнениям (1) — (3):

0. $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$
1. $C_6H_5 + O_2 \rightarrow C_6H_5 - O - O -$
2. $C_6H_5 - O - O - + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH + C_6H_5O -$
3. $C_6H_5O - + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH + C_6H_5 -$

Обрыв цепей происходит при реакции образования дифенила

4. $2C_6H_5 \rightarrow C_{12}H_{10}$,

а разветвление может являться следствием процессов окисления таких побочных продуктов, как метан, этилен и т. п., для которых разветвленный характер реакционных цепей доказан.

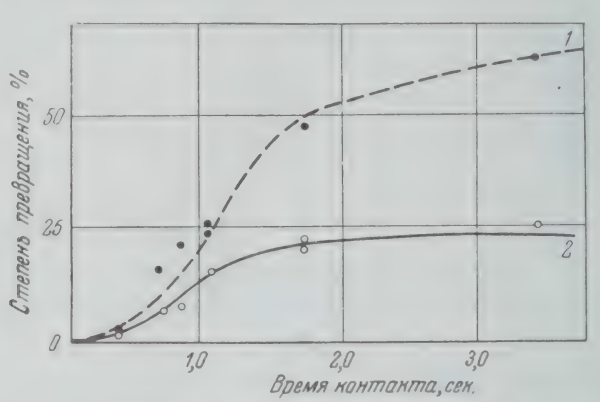


Рис. 3. Кинетические кривые окисления фенола смесью кислорода с азотом при 650°. Концентрация фенола 6% (моляри.), кислорода — 10% (моляри.)

1 — суммарное превращение; *2* — сгорание

Уравнения реакций 0—4 приводят к следующим выражениям для скорости образования фенола ($w_{фен}$) и отношению скоростей образования фенола и дифенила:

$$w_{фен} = 2k_1 \sqrt{\frac{k_0}{k_4}} \cdot (O_2) \cdot \sqrt{(C_6H_6)}; \tag{2}$$

$$\frac{w_{фен}}{w_{диф}} = \frac{d}{d}\frac{(C_6H_5OH)}{(C_{12}H_{10})} = \frac{2k_1}{\sqrt{k_0k_4}} \cdot \frac{(O_2)}{\sqrt{C_6H_6}}, \tag{3}$$

где k_0, k_1 и k_4 — константы скоростей элементарных реакций диссоциации бензола, образования радикала перекиси фенила и взаимодействия фенильных радикалов с образованием дифенила.

Уравнения (2) и (3) могут быть использованы для оценки правильности предлагаемого механизма процесса, поскольку из уравнения (2), с учетом экспериментальной величины энергии активации реакции окисления бензола [см. уравнение (1)] и энергии связи C—H в бензоле (102 000 кал/моль), можно рассчитать E_1 — энергию активации взаимодействия радикала фенила с молекулой кислорода, а затем из уравнения (3) определить величину соотношений предэкспоненциальных членов A_0, A_1 и A_4 констант скоростей элементарных реакций k_0, k_1 и k_4. Рассчитанное значение $E_1 = 13\,000$ кал/моль по порядку величины в общем соответствует немногочисленным литературным данным об энергии активации взаимодействия углеводородных радикалов с молекулярным кислородом. Величины отношения $\frac{A_1}{\sqrt{A_0A_4}}$, рассчитанные по интегрированному уравнению (3), для ряда проведенных измерений представлены в табл. 1[1]. Их удов-

[1] Интегрирование уравнения (3) становится возможным, если пренебречь незначительным изменением концентрации бензола, входящей в уравнение под корнем, и принять постоянным средний стехиометрический коэффициент бензола по отношению к кислороду (по опытным данным равный трем).

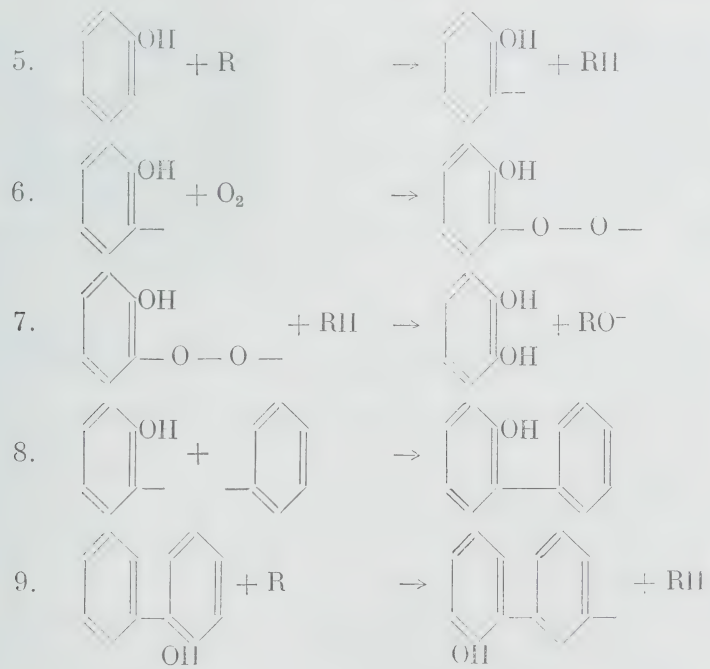
летворительное постоянство подтверждает правильность уравнений (2) и (3), а следовательно, и механизма реакции согласно уравнениям 0 — 4.

Таблица 1

Соотношения предэкспоненциальных членов констант скоростей элементарных реакций окисления бензола

Время реакции, сек.	$\frac{(C_6H_6)}{(O_2)}$	Температура, °C	Расчетная конечная концентрация фенола моль/л · 10^{-4}	Конечная концентрация дифенила, моль/л · 10^{-5}	$\frac{A_1}{\sqrt{A_0 \cdot A_4}} \cdot 10^{-7}$
1,70	2 : 1	665	2,7	1,7	3,1
2,47	2 : 1	665	13	20,5	2,4
1,00	2 : 1	685	10,3	3,45	11,0
1,60	4 : 1	675	5,75	17,9	1,8
				Среднее	4,6

Схема дальнейшего превращения фенола на основе опытов по окислению бензола и фенола представляется в виде следующего ряда реакций:



и т. п. вплоть до образования либо легко разлагающихся с выделением окислов углерода и распадом ядра одно- и многоядерных полиоксисоединений, либо относительно устойчивых многоядерных соединений.

В соответствии с уравнениями (5) — (9) скорость превращения фенола (w_s) равна сумме скоростей образования многоатомных фенолов (w_p) и

оксидифенилов (w_0). Решение соответствующей системы дифференциальных уравнений при стационарной концентрации радикалов дает

$$w_s = \frac{k_5 \cdot k_6 \cdot (\mathrm{R})}{k_8 (\mathrm{R}) + k_6 (\mathrm{O_2})} (\mathrm{C_6H_5OH}) \cdot (\mathrm{O_2}) +$$

$$+ \frac{k_5 \cdot k_8 \cdot (\mathrm{R})^2}{k_8 (\mathrm{R}) + k_6 (\mathrm{O_2})} \cdot (\mathrm{C_6H_5OH}) = k_5 \cdot (\mathrm{R}) \cdot (\mathrm{C_6H_5OH}), \qquad (4)$$

где k_5, k_6 и т. д. — константы соответствующих элементарных реакций.

Из уравнения (4) следует, что выходы фенола не должны заметно меняться при изменении парциального давления кислорода в системе, что на самом деле и наблюдается при замене части кислорода азотом (например, 36% для соотношения $C_6H_6 : O_2 = 2 : 1$ и 34% для соотношения $C_6H_5 : O_2 : N_2 = 4 : 1 : 1$). В соответствии с уравнением (4) введение в реакцию доноров радикалов (озон, индукторы) также не изменяет выходов фенола, так как при этом повышается не только скорость образования фенола, но и скорость его превращения.

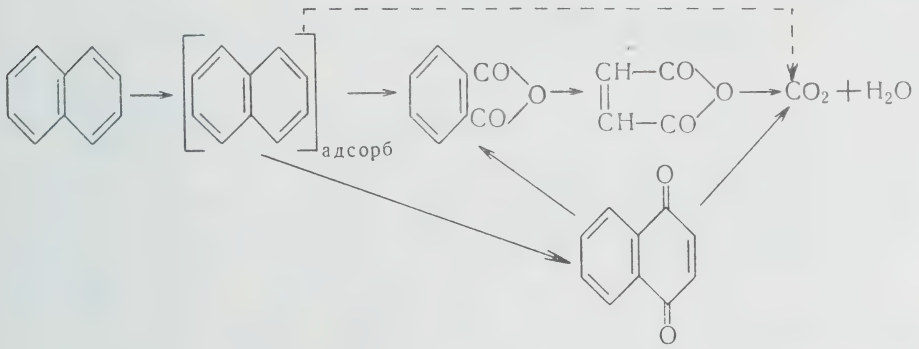
Исследования Ньюита и сотрудников [1] показывают, что при термическом парофазном окислении толуола, этилбензола и более высоких гомологов бензола принципиально имеет место тот же ход реакции, что и при окислении бензола, поскольку реакции носят автокаталитический характер, и в продуктах реакции находятся значительные количества фенолов. Наряду с этим, естественно, происходит превращение алкильных групп, протекающее так же, как и окисление парафиновых углеводородов, и дающее смесь спиртов, альдегидов или кетонов и кислот. В отношении термического парофазного окисления многоядерных ароматических соединений литературных данных не имеется. Однако нами установлено, что в продуктах реакции гомогенного парофазного окисления 2-метилнафталина воздухом в присутствии HBr в качестве индуктора при температурах около 500°, наряду со значительными количествами смол, содержится очень немного соединений нафтольного характера, образующих желтовато-красные красители с диазо-п-нитроанилином.

Таким образом, реакции парофазного термического окисления углеводородов представляют собой цепные радикальные процессы, протекающие стадийно. При этом атомы водорода ароматического ядра постепенно заменяются оксигруппами. Замещение происходит в ряде элементарных реакций фенильного и оксифенильных радикалов (или их производных) с молекулярным кислородом и превращением образовавшихся перекисных радикалов. Распад и полное окисление ароматического ядра начинаются, очевидно, со стадии образования полиоксисоединений, термическая нестойкость которых (как одно-, так и многоядерных) хорошо известна. Рекомбинация фенильных и оксифенильных радикалов (или их производных), всегда имеющихся в большом количестве в объеме, приводит к образованию значительных количеств относительно стабильных конденсированных соединений разной степени сложности.

При гетерогенном окислении ароматических углеводородов на катализаторах, содержащих окислы ванадия и (или) другие окислы металлов V — VII групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева, не наблюдается образования ни оксисоединений, ни конденсированных соединений типа дифенила, дифенилового эфира и т. п. Этот факт подтверждается отрицательными качественными реакциями на фенол и нафтолы по весьма чувствительному методу азосочетания, которые наблюдаются для продуктов контактного окисления бензола и нафталина на ванадий — молибденовом и ванадиевом катализаторах. При гетерогенном окислении

ароматических углеводородов главными продуктами реакции являются фурановые производные в виде фталевого и малеинового ангидридов, затем хиноны и CO_2 вместе с небольшим количеством CO. При окислении алкилзамещенных бензола наблюдается также образование кислот и альдегидов[1].

Исследование кинетики окисления нафталина и продуктов его неполного превращения — α-нафтохинона, фталевого и малеинового ангидридов на ванадий-калий-сульфатно-силикагелевом катализаторе — показало, что реакция нафталина не может рассматриваться как единая цепь последовательных превращений, а протекает по схеме



Действительно, α-нафтохинон окисляется во фталевый ангидрид с меньшим выходом (около 70%), чем выход фталевого ангидрида при окислении нафталина (85—88%). Количество полностью окислившегося нафталина при низких температурах, как видно из табл. 2, больше, чем оно получается расчетом по уравнению А. В. Раковского, если исходить из экспериментально определенных констант образования и окисления фталевого ангидрида. Таким образом, полное окисление молекулы протекает отчасти как параллельный процесс при окислении α-нафтохинона и, возможно, при окислении исходного нафталина.

Таблица 2

Сравнение фактических степеней полного окисления нафталина с рассчитанными по константам окисления фталевого ангидрида

Исходные концентрации: нафталина $2{,}69 \cdot 10^{-4}$ моль/л, кислорода $8{,}75 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Температура, °C	Время контакта, сек.	Константы скорости реакций фталевого ангидрида		Степень окисления нафталина, % (молярн.)	
		образование (суммарное)	окисление	расчетная	наблюдаемая
260	0,50	0,795	0,015	0,09	1,2
270	0,31	1,16	0,0207	0,36	1,7
310	0,46	4,23	0,224	2,19	9,1

[1] Специальный случай контактного окисления антрацена в антрахинон мы не разбираем ввиду особенностей строения этих соединений.

Расчеты, основанные на экспериментальных значениях скорости окисления нафтохинона и максимальной концентрации его в реакционной смеси, показывают, как видно из табл. 3, что скорость образования хинона в среднем в два с лишним раза меньше скорости окисления нафталина, и, следовательно, реакция образования хинона не является первоначальной стадией процесса.

Таблица 3

Константы скоростей окисления нафталина и α-нафтохинона и образования α-нафтохинона и фталевого ангидрида, рассчитанные по уравнению первого порядка

Исходные концентрации: нафталина $2{,}69 \cdot 10^{-4}$ моль/л, кислорода $8{,}75 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Температура, °С	Константа скорости окисления хинона по эксперим. графику	Константа скорости окисления нафталина (эксп.)	Максимальная концентрация хинона в прод. реакции, %	Константа скорости образования α-нафтохинона		Константа скорости образования фталевого ангидрида	
				Расчеты по скорости окисл. нафталина	Эксперим. по соотношению концентраций хинона и фталевого ангидрида в начале реакции	Расчеты по скорости окисл. хинона	Эксперим. по соотношению концентраций хинона и фталевого ангидрида в начале реакции
1	2	3	4	5	6	7	8
290	1,2	4,2	22,8	1,52	1,7	2,6	2,4
310	2,7	5,5	21,7	2,45	2,5	3,0	2,9
330	3,7	9,0	27,2	4,35	4,2	4,6	4,8
350	5,2	13,9	27,8	6,62	3,8	7,4	10,1
360	6,0	16,7	15,0	5,003	3,9	11,7	12,8
380	8,1	25,2	17,8	7,95	8,2	17,3	17,0
400	9,2	24,8	20,6	9,55	10,5	15,3	14,3

Фталевый ангидрид окисляется в малеиновый ангидрид и CO_2 со скоростью, примерно на полтора порядка меньшей скорости окисления нафталина, что видно из графика рис. 4. При этом константы скорости окисления малеинового ангидрида, вычисленные по уравнению А. В. Раковского из данных по окислению фталевого ангидрида, находятся в удовлетворительном соответствии с константой, рассчитанной непосредственно из данных по окислению малеинового ангидрида, что также показано на графике рис. 4. Это указывает на последовательный характер реакции окисления фталевого ангидрида.

Аналогичный ход реакции был недавно установлен Хаммаром [2] при окислении бензола на ванадий-молибденовом катализаторе. Он показал, что процессы образования малеинового ангидрида и полного окисления молекулы протекают параллельно.

Ранее на возможность такого течения реакции указывали В. В. Пигулевский и Е. Я. Яржемская [3].

Таким образом, гетерогенно-каталитическое окисление ароматических углеводородов, аналогично парафиновым, что было установлено О. М. Тодесом и Л. Я. Марголис [4], протекает как ряд параллельных и параллельно-последовательных реакций, причем образование продуктов непол-

ного окисления может не являться промежуточной стадией процесса полного окисления.

Данные для дальнейшего развития представлений о механизме гетерогенного окисления ароматических углеводородов можно получить из

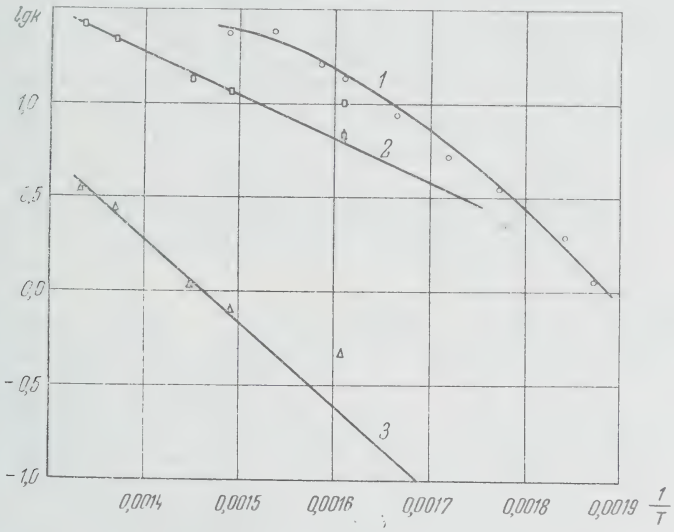
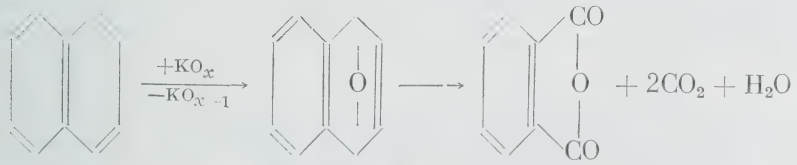


Рис. 4. Зависимость констант скоростей окисления нафталина, малеинового и фталевого ангидридов от величины обратной температуры.

1 — нафталин; 2 — малеиновый ангидрид; *3* — фталевый ангидрид

сравнения избирательного действия катализаторов при окислении ароматических углеводородов. В табл. 4 приведены данные о составе продуктов каталитического окисления некоторых ароматических углеводородов.

Рассмотрение данных табл. 4 приводит к заключению, что в отношении реакции образования фталевого ангидрида структура молекулы нафталина наиболее благоприятна. Образование стойкого к окислению фуранового кольца наиболее правдоподобно объясняется перестройкой комплекса нафталин + катализатор с переходом атома кислорода в бензольное ядро и дальнейшим разрушением боковых заместителей фуранового кольца, что упрощенно выражается схемой



Восстановленный катализатор вновь окисляется воздухом. Вероятность указанной перестройки комплекса наибольшая у нафталина. Уже введение метильной группы в качестве заместителя вредно влияет на процесс и приводит к значительному полному окислению. Последнее протекает параллельно, поскольку на катализаторе из $VOSO_4 + K_2SO_4$ количество «сгоревшего» метилнафталина (31%) значительно превышает максимально возможное от окисления фталевого ангидрида (10%). У соединений, для

Таблица 4

Состав продуктов окисления некоторых ароматических углеводородов

Углеводород	Температура реакции, °С	Катализатор	Максимальные выходы, % от теоретического				Примечания
			фталевый ангидрид	малеиновый ангидрид	хинон	$CO_2 + CO$	
Нафталин	420	V_2O_5	75	5—6	2—4	15—18	
»	360	$VOSO_4 + K_2SO_4$	87—88	2—4	4—6	7—8	
о-Ксилол	480	Смесь окислов	60,5	9,8	—	40	Образуется немного альдегидов
α-Метилнафталин	450	V_2O_5	36,5	Не определены		50	
β-Метилнафталин	460	V_2O_5	32	Не определены		55	
	370	$VOSO_4 + K_2SO_4$	60	7,3	1—2	31	Хинон представляет собой 2-метил-1,4-нафтохинон
Фенантрен	450	V_2O_5	52	12,6	—	32	
Инден	320	V_2O_5	55,5	—	—	—	По данным Вэдсворта и Смита [5]

которых приведенная выше схема реакции невозможна (хинон, о-ксилол, фенантрен, инден), образование фуранового кольца протекает как вторичный процесс за счет ангидризации о-дикарбоновой кислоты. Это приводит к увеличению доли побочных реакций.

В возможности единовременной перестройки системы адсорбированная молекула + катализатор с образованием новых соединений и заключается, видимо, принципиальное отличие гетерогенно-каталитического процесса от гомогенного.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. Newitt, J. Burgoine. Proc. Roy. Soc. London., **A 153**, 448 (1936); J. Burgoine. Proc. Roy. Soc. London, **A 175**, 539 (1940).
2. C. G. B. Hammar. Chem. Abstr., **46**, 8945 (1952).
3. В. В. Пигулевский, Е. Я. Яржемская. Журн. общ. химии, **5**, 1620 (1935).
4. Л. Я. Марголис, О. М. Тодес. Журн. общ. химии, **18**, 1043 (1948).
5. Wadsworth, Smith. Ind. Eng. Chem., **45**, 217 (1953).

П. М. СТАДНИК

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ПРОЦЕССОВ В ДИФФУЗИОННОМ ПЛАМЕНИ

Диффузионное пламя — это такое пламя, в котором два реагирующих газа смешиваются друг с другом исключительно за счет процесса диффузии. Примером такого пламени является пламя свечи, масляной или керосиновой лампы, костра и т. п.

Диффузионные пламена применяются для обогрева коксовых печей, для получения сажи на сажевых заводах и в некоторых других производствах. По странному стечению обстоятельств диффузионные пламена остаются до настоящего времени неизученными, между тем как, например, холодные или взрывные пламена относительно хорошо исследованы.

До тех пор, пока отсутствовали какие-либо экспериментальные данные, ничего нельзя было сказать относительно механизма процесса, сопровождающего горение вещества в диффузионном пламени. Необходимо отметить, что одной из причин, тормозивших изучение диффузионных пламен, было отсутствие методики, пригодной для выделения нестойких промежуточных продуктов горения и последующего их исследования обычными методами аналитической химии. Изучение диффузионных пламен, результаты которого приводятся в настоящем сообщении, выполнено новым методом закалки реакции на поверхности воды, имеющей комнатную температуру. Этот метод, сочетающий одновременную закалку и растворение промежуточных продуктов окисления горючего, заключается в следующем.

Факел диффузионного пламени помещался в центре реакционного сосуда, стенки которого на протяжении всего опыта омывались изнутри дестиллированной водой. Циркуляция одной и той же порции воды (400 мл) обеспечивалась стеклянным циркуляционным насосом. Опыты проводились при различных соотношениях горючее — кислород, в сосудах различных диаметров. Количество кислорода, подводимого к пламени, определялось по реометру, как и количество сожженного газа.

В опытах по окислению жидких горючих количество сгоревшего вещества в каждом опыте учитывалось взвешиванием испарителя. Диффузионные пламена различных горючих веществ исследовались при всех возможных отношениях между горючим и кислородом, при которых можно получить устойчивый факел пламени.

После каждого опыта циркуляционная вода, находившаяся в контакте с факелом пламени в течение всего опыта, подвергалась анализу на содержание в ней промежуточных продуктов окисления.

ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА [1]

При окислении водорода в циркуляционной воде производилось определение содержания перекиси водорода (титрованием подкисленных проб перманганатом), после чего иодометрическим методом находили количество высшей перекиси. Кроме того, при постановке опытов производили определение озона, возникавшего при горении водорода. С этой целью продукты горения из реакционного сосуда пропускались через промывные склянки с подкисленным раствором KJ. По количеству выделившегося иода вычисляли выход озона. На рис. 1 представлены результаты одной серии опытов по изучению зависимости выхода H_2O_2, высшей перекиси и озона от состава смеси водорода с кислородом.

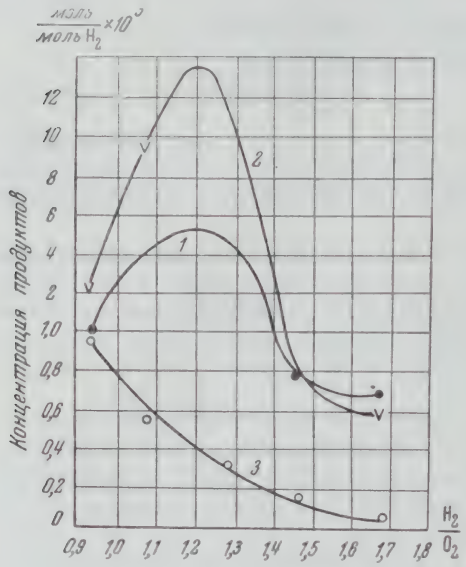


Рис. 1. Влияние состава смеси $H_2 + O_2$ на выход продуктов реакции.

1 — H_2O_2; 2 — высшая перекись; 3 — O_3

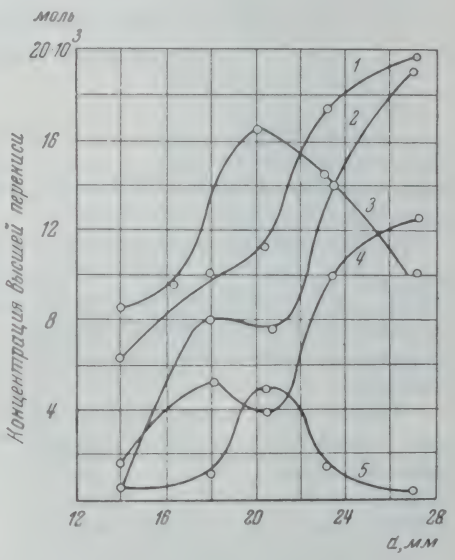


Рис. 2. Влияние диаметра реакционного сосуда на выход высшей перекиси

1 — $H_2 : O_2 = 1{,}4$; 2 — $H_2 : O_2 = 1{,}5$; 3 — $H_2 : O_2 = 1{,}21$; 4 — $H_2 : O_2 = 1{,}6$; 5 — $H_2 : O_2 = 2$

Из рис. 1 видно, что максимум выхода перекисей лежит при отношении $H_2 : O_2 = 1{,}2$. Максимальное образование озона наблюдается при наиболее обильном подводе кислорода к пламени. При отношении $H_2 : O_2$, равном 0,92, выход перекиси и озона составляет одинаковую величину.

Влияние диаметра реакционной трубки на выход высшей перекиси иллюстрируется рис. 2. Ход кривых убеждает в сильном влиянии диаметра реакционной трубки на выход. Для выяснения природы высшей перекиси была поставлена серия опытов со смесью состава $H_2 : O_2 = 1{,}25$, наиболее благоприятствующего ее образованию. После каждого опыта отбирались пробы циркуляционной воды и подвергались анализу на содержание перекисей следующим образом. В одной части проб H_2O_2 титровали перманганатом, а затем определяли иодометрически высшую перекись, причем выделившийся иод оттитровывали после суточного стояния в темноте герметически закрытой пробы. В другой части проб определяли сумму перекисей иодометрическим методом. Опыты показали, что сумма перекисей, найденная из данных раздельного определения перекисей,

значительно меньше величины, определенной из иодометрических данных. Предположение о том, что при титровании H_2O_2 ионы двухвалентного марганца катализируют распад высшей перекиси, полностью подтвердилось последующим испытанием проб. В пробах циркуляционной воды, к которым предварительно добавляли $MnSO_4$, находились меньшие количества высшей перекиси по сравнению с исходными ее концентрациями.

Как было установлено испытаниями, разложение высших перекисей катализируется стеклянной ватой, пемзой и некоторыми другими веществами. При воздействии катализаторов высшая перекись распадается с частичным образованием перекиси водорода. В табл. 1 представлены данные серии опытов, поставленных с целью выяснения характера разложения высшей перекиси.

Таблица 1

Концентрация перекисей в циркуляционной воде,

$$\frac{\text{ммоль}}{\text{моль } H_2}$$

До разложения при 80°		После разложения при 80°	
H_2O_2	Высш. перекись	H_2O_2	Высш. перекись
0,776	0,864	0,023	0,320
0,979	1,250	0,015	0,402
0,800	0,857	0,011	0,332
0,687	0,608	0,019	0,260
1,416	1,900	0,025	0,700
1,440	1,670	0,225	0,624

Данные этой таблицы получены при сжигании одинаковых количеств водорода, но при шести различных соотношениях с кислородом. Порядок проведения анализов в каждом из шести опытов был следующий. 100 мл циркуляционной воды сразу же после окончания опыта титровали 0,01 н. раствором $KMnO_4$ и определяли содержание H_2O_2 (1-й столбец табл. 1). После этого иодометрическим методом определяли содержание высшей перекиси (2-й столбец). Во второй отдельной пробе циркуляционной воды после определения H_2O_2 к пробе добавляли стеклянную вату в качестве катализатора и пробу выдерживали 0,5 часа при 80°. После охлаждения в пробе снова определяли H_2O_2, появившуюся вследствие разложения высшей перекиси, а также высшую перекись, оставшуюся неразложенной (3-й и 4-й столбцы табл. 1). Из приведенных данных следует, что при воздействии катализаторов значительная часть высшей перекиси распадается.

Разложение высшей перекиси сопровождается образованием H_2O_2, однако далеко не в эквивалентном количестве. Повидимому, значительная часть высшей перекиси распадается без образования перекиси водорода.

Для выяснения возможности образования озона при разложении высшей перекиси брали отдельные пробы циркуляционной воды, добавляли катализатор, и вся проба продувалась электролитическим водородом,

пропускавшимся дальше через подкисленный раствор иодистого калия. По количеству выделившегося при этом иода судили о количестве озона в пробе. Было найдено, что образование озона при разложении высшей перекиси или очень незначительно или совсем не происходит. Очевидно, что высшая перекись распадается главным образом на перекись водорода и кислород, и лишь частично распад идет с образованием воды и кислорода. Таким образом, изучение диффузионного пламени водорода позволило установить, что при окислении водорода образуется два вида перекисей: H_2O_2, легко взаимодействующая с $KMnO_4$, и перекись, не титруемая $KMnO_4$, представляющая собой высшую перекись.

В соответствии с представлениями А. Н. Баха [2] и выводами Н. М. Эмануэля [3], изучавшего процесс распада H_2O_2, следует считать, что гидроперекись, возникающая по реакции $H + O_2 + M = HO_2 + M$, в дальнейшем рекомбинирует, давая высшую перекись Баха

$$H - O - O - + - O - O - H = H_2O_4.$$

Существование такой перекиси подтверждается наличием перекисных соединений металлов: K_2O_4 и CaO_4. При воздействии кислотами на эти соединения образуется свободная H_2O_4, которая, по данным А. Н. Баха, легко взаимодействует с $KMnO_4$. Гидроперекись, появление которой связано с наличием H_2O_4 в растворе, судя по данным К. В. Астахова и А. Г. Гецова [4], также способна к взаимодействию с перманганатом. Приходится согласиться, что обнаруженная нами высшая перекись, не титруемая перманганатом, представляет собой H_2O_3. Эта перекись легко может появиться при столкновении свободных радикалов по реакции $HO_2 + OH + M = H_2O_3 + M$, при условии высокоэффективной закалки. При изучении окисления водорода методом взрыва [5] было установлено, что в зависимости от соотношения $H_2 : O_2$ может появляться или озон, или H_2O_2. Избыток водорода благоприятствовал образованию перекиси, и наоборот, его недостаток благоприятствовал образованию озона.

К таким же выводам приводят и результаты опытов по диффузионно-пламенному окислению водорода.

При взрывном окислении водорода [6] нами было установлено, что на выход перекиси водорода влияют соотношение $H_2 : O_2$ и диаметр реакционного сосуда, как это наблюдается и в случае диффузионного пламени.

Из рис. 1 видно, что при $H_2 : O_2 = 0{,}92$ образование H_2O_2 и O_3 равновероятно, повидимому, вследствие конкуренции двух процессов

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H \text{ и } HO_2 + O_2 = OH + O_3.$$

Необходимо указать, что современная схема окисления водорода не отводит должного места процессу образования озона.

Полученные нами результаты исследования диффузионного пламени можно понять только с позиций цепной теории. По крайней мере, нужно допустить, что удельный вес цепных процессов при горении водорода в диффузионном пламени остается довольно значительным.

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При исследовании диффузионных пламен органических веществ в пробах циркуляционной воды проводилось количественное определение перекисей, альдегидов и кислот. Первые определялись иодометрическим

методом, который, по мнению К. И. Иванова, наиболее надежен для определения органических перекисей. Для определения альдегидов был использован метод Гагедорна — Иенсена, основанный на окислении альдегидов в щелочной среде с помощью $K_3Fe(CN)_6$, избыток которого определяется иодометрическим методом. Количество органических кислот находили путем титрования щелочью. Для расшифровки качественного состава перекисей и альдегидов были сняты полярограммы проб циркуляционной воды на фоне 0,01 н. HCl (перекиси) или же 0,02 н. NH_4Cl (альдегиды).

ДИФФУЗИОННОЕ ПЛАМЯ АЦЕТИЛЕНА

Исследование диффузионного пламени ацетилена показало, что на выход промежуточных продуктов очень сильное влияние оказывает величина отношения $\frac{C_2H_2}{O_2}$, что ясно видно из рис. 3. Из рис. 3 видно,

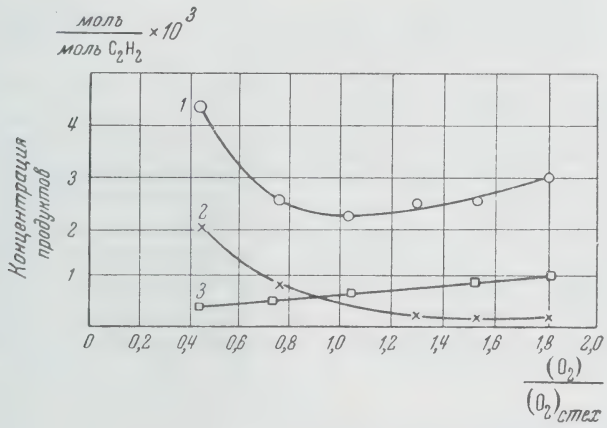


Рис. 3. Выход перекиси, альдегида и кислоты в диффузионном пламени ацетилена.

1 — перекись; *2* — альдегид; *3* — кислота

что при недостатке кислорода основными продуктами окисления являются перекись и альдегид. С увеличением количества кислорода выход перекиси падает до некоторой почти постоянной величины, образование альдегидов почти не имеет места. Выход кислоты по мере увеличения количества кислорода, подводимого к пламени, постепенно увеличивается. Путем снятия полярограмм проб раствора удалось обнаружить только волну формальдегида. Полярографирование перекиси было невозможно из-за наличия растянутой кислородной волны, несмотря на усиленное продувание пробы водородом.

Необходимо отметить, что появление перекисей в диффузионном пламени ацетилена, несомненно, связано с реакцией окисления углеводорода. Об этом свидетельствуют данные, полученные при изучении пламени окиси углерода. В то время как в пламени окиси углерода выход перекиси водорода при наиболее благоприятных условиях составляет величину $4 \cdot 10^{-4}$ моля на 1 моль сгоревшей CO, в пламени ацетилена выход перекиси в 10 раз больше.

ДИФФУЗИОННОЕ ПЛАМЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ [7]

Методика опытов по изучению диффузионного пламени пропан-бутановой смеси была та же, что и при изучении диффузионного пламени ацетилена. В циркуляционной воде количественно определялись перекиси, альдегиды и кислоты. Качественный состав перекисей и альдегидов изучался полярографическим методом. На рис. 4 представлены данные о влиянии состава смеси на выход перекисей, альдегидов и кислот. Из рис. 4 видно, что максимальное количество перекисей и альдегидов образуется при горении смеси стехиометрического состава.

С увеличением избытка кислорода выход альдегидов падает почти до нуля, в то время как выход перекиси, начиная с избытка кислорода 1,7 и выше, сохраняет некоторое постоянное значение около $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ моля на 1 моль окисленного горючего.

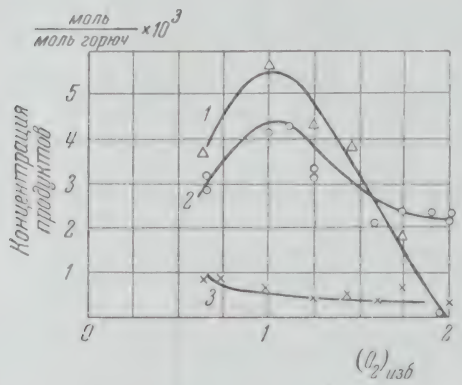


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов от количества кислорода.

1 — альдегиды; 2 — перекиси; 3 — кислоты

Для образования кислот наиболее благоприятным оказывается недостаток кислорода. Полярографическое изучение проб циркуляционной воды показало, что в воде присутствуют метилгидроперекись, перекись этила и перекись водорода.

Ясно очерченная волна при —1,05 в осталась неидентифицированной, как и менее выраженная волна при —0,5 в. Из альдегидов обнаружены формальдегид или же изовалериановый альдегид, для которых потенциалы очень близки — соответственно — 1,38 и 1,36 в, ацетальдегид или же пропионовый альдегид, для которых потенциалы полуволны совпадают (1,6 в). Волна при потенциале —1,41 в не идентифицирована из-за отсутствия необходимых литературных данных.

Таким образом, и для случая пропан-бутановой смеси установлено, что при окислении горючего образуются органические перекиси, альдегиды и кислоты. Выход этих продуктов определяется составом смеси. Методом закалки реакции на поверхности холодной воды были подвергнуты исследованию также пламена бензола, толуола, метилового спирта, этилового спирта, диэтилового эфира и масляной кислоты. Во всех случаях нами констатировано образование перекисей, альдегидов и кислот, изучена также зависимость выхода этих продуктов от диаметра реакционной трубки и состава смеси. Из фактов, обнаруженных нами при изучении диффузионных пламен, органических соединений, содержащих кислород, следует отметить следующие.

При окислении метилового и этилового спиртов, эфира и масляной кислоты основным продуктом реакции оказывается кислота, в то время как перекись и альдегид образуются в сравнительно небольших количествах. Кислоты эти очень нестойки и в герметически закупоренных пробах циркуляционной воды почти полностью распадались в течение суток. Характерно также, что устойчивое диффузионное пламя для изученных спиртов и эфира получается даже при очень большом недостатке

кислорода. Например, в случае этилового спирта пламя хорошо горело при подаче кислорода в количестве 0,11 от количества, необходимого для полного окисления спирта, в то время как пламя пропан-бутановой смеси потухало при количестве кислорода, меньшем 0,92 от стехиометрического.

Полярографическое изучение перекисей и альдегидов позволило обнаружить органические вещества перекисного типа и альдегиды. Результаты изучения диффузионных пламен различных углеводородов дают право утверждать, что диффузионные пламена в отношении механизма горения обнаруживают сходство с холодными и взрывными пламенами.

Несомненно, что внешние условия, в которые поставлена реакция, оказывают сильное влияние на качественный состав продуктов реакции. Особо важную роль нужно отдать эффективности закалки реакции: чем она эффективнее, тем больше шансов получить достаточно высокую концентрацию нестойких продуктов.

ОБЩИЕ ЧЕРТЫ РАЗВИТИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время, когда накоплен достаточный экспериментальный материал по окислению углеводородов, можно считать доказанным, что при воздействии кислорода на различные органические вещества в качестве первичного продукта окисления образуются перекиси. Еще А. Н. Бах [2] в свое время обратил внимание на это обстоятельство. Ему удалось обнаружить перекиси в ряде чистых органических препаратов, принадлежащих к различным классам органических веществ. Эти перекиси появились, несомненно, благодаря воздействию кислорода воздуха на органические вещества.

При холоднопламенном, взрывном или диффузионно-пламенном окислении, при наличии эффекта закалки, в продуктах реакции всегда обнаруживаются перекисные соединения.

Если перекиси являются первичными продуктами окисления, то альдегиды следует признать соединениями, появляющимися благодаря последующему превращению перекисей. О дальнейшей судьбе альдегида можно судить по имеющимся в настоящее время, хотя и малочисленным, но весьма важным экспериментальным данным.

Еще Боденштейн в своих работах отмечал, что окисление ацетальдегида в уксусную кислоту проходит стадию надкислоты CH_3COOOH. Н. Н. Семенов и Н. М. Эмануэль с сотрудниками [8—14] довольно убедительно показали, что окисление альдегида проходит через стадию гидроперекиси, которая может существовать в двух формах в зависимости от условий, они могут обратимо переходить одна в другую.

Таким образом, можно утверждать, что и окисление альдегида, этого основного промежуточного продукта реакции окисления углеводородов, проходит через перекисную стадию. По поводу дальнейших продуктов окисления альдегидов единого мнения нет.

В ряде работ, посвященных окислению уксусного альдегида, отмечается, что в продуктах окисления обнаруживаются перекиси, формальдегид, метиловый спирт и кислоты: уксусная и муравьиная. Не подлежит сомнению, что состав конденсата определялся эффективностью закалки реакции. Тот факт, что спутником альдегидов в продуктах реакции в подавляющем большинстве случаев бывают кислоты, дает право предположить, что важнейшим и наиболее стабильным промежуточным про-

дуктом окисления альдегида является органическая кислота, которая может окисляться дальше вплоть до получения простейших продуктов (CO_2, CO, H_2O).

К сожалению, до настоящего времени механизм окисления органических кислот совершенно не изучен, и поэтому трудно судить о дальнейшей судьбе молекул органических кислот, появляющихся в реакционном объеме. Однако тот факт, что А. Н. Бах в ряде органических кислот, находящихся в контакте с кислородом воздуха, также открывал перекиси, позволяет думать, что и окисление органических кислот проходит через стадию перекисных соединений.

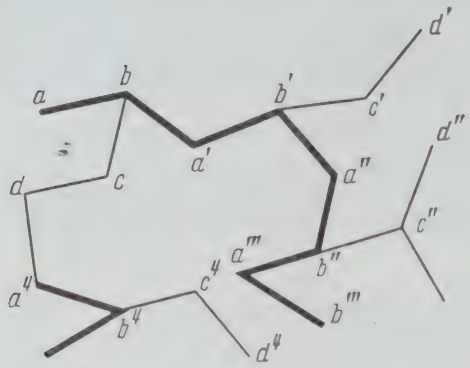


Рис. 5. Схема развития цепного процесса окисления

Становится очевидным, что основными промежуточными продуктами, возникающими при окислении органических веществ, являются соединения перекисного типа, альдегиды и кислоты.

Разумеется, конечными продуктами окисления можно считать только простейшие вещества типа H_2O, CO_2 или CO.

В соответствии с теорией разветвленных цепей, разработанной Н. Н. Семеновым, общепринято представление о разветвленных цепях, схематически представленное на рис. 5. Пусть a, b, a', b', a'', b'' и т. д. принимают за первичную цепь, а остальные — за вторичные ответвления. Если a, a' и т. д. — пункты вовлечения молекул исходного углеводорода в реакцию, а d, d', d'' и т. д. — конечные процессы, приводящее к полному окислению вещества в CO_2 и H_2O, то, строя схему развития цепной реакции по пути a, b, a', b', a'', b'' и т. д., мы не охватим все стадии окисления вещества.

Нам кажется более целесообразным, не входя в противоречие с теорией разветвленных цепей, строить схему цепного механизма, следуя по пути превращения вещества в конечные продукты реакции, т. е. по путям a, b, c, или a', b', c', d' и т. п. Однако в этом случае целесообразно говорить о стадиях окисления вещества, понимая под этим следующее.

Окисление органического вещества путем многократного воздействия молекул кислорода совершается постепенно, и вещество последовательно проходит стадию перекиси, альдегида и кислоты. При этом углеродный скелет молекул исходного углеводорода постепенно распадается, вплоть до образования CO и CO_2. Анализ многочисленных работ различных авторов по изучению процессов окисления органических веществ, а также данных по исследованию диффузионных пламен убеждает в том, что цепной процесс следует схеме

$$\boxed{\text{Молекулы исходного вещества}} \rightarrow П \rightarrow А \rightarrow П^1 \rightarrow К \rightarrow П^2 \rightarrow А^1 \rightarrow П^3 \rightarrow К^1 \rightarrow П^4 \rightarrow \text{ и т. д.} \rightarrow \boxed{\text{Конечные продукты реакции } H_2O, CO, CO_2}$$

где буквами П, А и К обозначены: перекись, альдегид и кислота.

Наиболее вероятно, что чередование элементарных реакций при развитии цепи следует именно этому принципу при отсутствии закалки реакции. При наличии эффекта закалки эта цепь может оборваться на любой стадии (т. е. на любом звене цепи), что определяет как качественный, так и количественный состав продуктов реакции.

Однако иллюстрация приведенной выше цепной схемы стадийного окисления углеводородов конкретными уравнениями химических реакций не представляется еще возможной главным образом из-за недостаточности данных по окислению альдегидов и кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Стадник. ДАН СССР, **87**, 445 (1952).
2. А. Н. Бах. ЖРФХО, **29**, 373 (1897).
3. К. Е. Кругляковa, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **83**, 593 (1952).
4. К. В. Астахов, А. Г. Гецов. ДАН СССР, **81**, 43 (1951).
5. М. В. Поляков, П. М. Стадник. Phys. Zt. d. Sow., **3**, 217 (1933).
6. М. В. Поляков, П. М. Стадник. Журн. физ. химии, **4**, 449 (1933); Phys. Zt. d. Sow., **6**, 617 (1933); Журн. физ. химии, **10**, 1464 (1934).
7. П. М. Стадник, О. К. Бодня. Журн. физ. химии, **26**, 1173 (1952).
8. Н. Н. Семенов, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **28**, 220 (1940).
9. З. К. Майзус, Г. Я. Тимофеева, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **70**, 665 (1950).
10. Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **57**, 361 (1947).
11. Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **58**, 1693 (1947).
12. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **70**, 1025 (1950).
13. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **59**, 1137 (1948).
14. Н. М. Эмануэль. В сб. «Кинетика цепных реакций окисления». М., Изд-во АН СССР, 1950.

К. И. ИВАНОВ и В. К. САВИНОВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ, С АНТИОКИСЛИТЕЛЯМИ

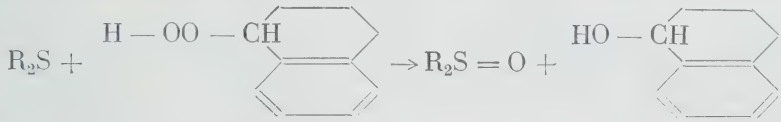
Современные взгляды на механизм явлений автоокисления углеводородов тесно связаны с представлениями о решающем значении перекисных соединений — свободных перекисных радикалов R — OO' и гидроперекисей R — OO — H — в развитии этих процессов.

Несомненно, что перекисным соединениям принадлежит важная роль и в механизме торможения реакций углеводородов с молекулярным кислородом (в частности — реакций в жидкой фазе), вызываемого замедлителями окисления, так называемыми антиокислителями, ингибиторами и пр.

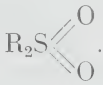
Один из основных вопросов, который возникает при этом, заключается в том, тормозят ли замедлители первоначальное возникновение перекисных соединений в системе или их влияние распространяется на уже образовавшиеся вещества перекисной природы, в частности гидроперекиси, и связано со способностью взаимодействовать с таковыми.

Многие исследователи, в том числе Ямада [1], один из первых занявшийся этим вопросом, придерживались второго предположения. Однако результаты проведенного в нашей лаборатории в 1938 г. исследования [2] влияния ряда известных замедлителей жидкофазного окисления углеводородов (фенил-β-нафтиламин, гидрохинон, резорцин, α-нафтол, п-оксидифениламин) как на образование, так и на термический распад гидроперекиси тетралина говорят в пользу того, что действие во всяком случае этих испытанных замедлителей заключается во влиянии их не на распад, а на реакцию первичного возникновения перекисей в процессе автоокисления.

В 1944—1945 гг. появились работы Денисона и Конди [3], в которых вновь высказывается мнение о связи механизма отрицательного катализа при автоокислении углеводородов с взаимодействием промежуточных перекисей с замедлителями. В подтверждение этого мнения приводятся данные опытов, где перекиси, образующиеся при окислении белого (медицинского) масла, а также гидроперекись тетралина разрушаются под влиянием алкилсульфидов (монотиоэфиров), оказавшихся наиболее активными антиокислителями среди ряда органических сернистых соединений, испытанных этими авторами. Ими было показано в процессе этих опытов, что тиоэфиры, устойчивые сами по себе по отношению к молекулярному кислороду, легко окисляются гидроперекисями по уравнению



а образующийся сульфоксид $R_2S = O$ окисляется затем новой молекулой гидроперекиси в сульфон



В связи с отсутствием единой точки зрения по вопросу о роли реакций гидроперекисей с замедлителями в механизме отрицательного катализа при автоокислении углеводородов мы продолжили начатые нами ранее [2] исследования взаимодействия гидроперекисей, образующихся в качестве промежуточных продуктов окисления, с антиокислителями, включив в число последних также органические сернистые соединения, в том числе принадлежащие к классам этих веществ, встречающимся в нефти.

В процессе этих исследований нами были проведены две серии опытов.

В первую очередь было изучено взаимодействие гидроперекиси тетралина с динонилсульфидом и с п-оксидифениламином. Около 2,2 г чистой, перекристаллизованной из петролейного эфира гидроперекиси тетралина

(т. пл. 55°),

полученной окислением тетралина молекулярным кислородом, растворялись в 66,3 г криоскопического бензола, проверенного на отсутствие сернистых соединений. Этот раствор, содержащий около двух молярных процентов гидроперекиси, был разделен на 3 равные части. Первая из них была оставлена без изменений, во второй было дополнительно растворено 0,83 г (около двух молярных процентов)-п-оксидифениламина (т. пл. 69°), а в третьей — 1,25 г (около двух молярных процентов) динонилсульфида.

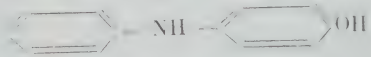
Во всех трех растворах, спустя 2 ч. 20 м. и 48 ч. после их приготовления, было измерено содержание активного кислорода станнометрическим методом [4]. При этом оказалось, что в растворе I, содержащем чистую гидроперекись тетралина, и в растворе II, где были растворены гидроперекись тетралина и п-оксидифениламин, содержание активного кислорода через 48 ч. не изменилось; в растворе III, в котором кроме гидроперекиси присутствовал динонилсульфид, содержание активного кислорода уменьшилось уже через 2 ч. 20 м после смешения реагентов и через 48 ч. упало до половины первоначальной величины (см. табл. 1).

Измерения температуры застывания растворов II и III в приборе Бекмана через те же промежутки времени показали, что первоначально наблюдавшаяся депрессия температуры застывания раствора II через 48 ч. практически не изменилась, а раствора III изменилась незначительно.

Растворы II и III после взятия средней пробы для анализа (после 48 ч. стояния при 13—15°) нагревались в колбочках с пришлифованными обратными холодильниками в течение 1 часа при 50°. Сделанное снова после этого определение в них активного кислорода показало, что в растворе II оно осталось прежним, а в растворе III вновь уменьшилось (табл. 1).

Таблица 1

Действие замедлителей на гидроперекись тетралина

№ опыта	Состав исходных бензольных растворов: Содержание гидроперекиси тетралина, % (моль)	Замедлители: название и строение	Замедлители: содержание, % (мол.)	Результаты анализа бензольных растворов: Через 2 ч. 20 м. после смешения: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	Через 2 ч. 20 м. после смешения: $t°$ замерзания раствора, [1]	После 48 час. стояния при 13—15°: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	После 48 час. стояния при 13—15°: $t°$ замерзания раствора, [1]	После последующего часового нагревания при 50°: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	После последующего часового нагревания при 50°: степень разложения гидроперекиси тетралина, %
1	2	—	—	5,6	+1,538	5,5	—	5,6	0
2	2	п-Оксидифениламин 	2	5,3	+1,070	5,4	+1,060	5,5	1,8
3	2	Динонилсульфид $C_9H_{19}—S—C_9H_{19}$	2	4,0	+0,750	2,6	+0,810	2,0	64,3

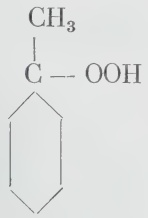
[1] Выражены в градусах условной шкалы. Температура замерзания применявшегося бензола в градусах той же условной шкалы равна +2,422°

Полученные данные свидетельствуют о том, что динонилсульфид реагирует с гидроперекисью тетралина, разлагая ее; при этом число молекул в реагирующей смеси, судя по наблюдениям за температурой застывания, изменяется незначительно, что позволяет принять для данного случая приведенную выше схему, предложенную Денисоном и Конди.

С другой стороны, поведение растворенной в бензоле смеси гидроперекиси тетралина и п-оксидифениламина, являющегося активным замедлителем жидкофазного окисления углеводородов (сохранение первоначального содержания активного кислорода, отсутствие изменения температуры застывания раствора), показывает, что это вещество не разрушает гидроперекись ни при длительном стоянии при комнатной температуре, ни при нагреве в испытанных условиях.

Вторая серия предпринятых нами опытов была посвящена исследованию взаимодействия гидроперекисей, образующихся в качестве промежуточных продуктов автоокисления углеводородов в жидкой фазе, с представителями различных классов органических сернистых соединений, встречающихся в нефти.

Исходными перекисными соединениями в этих опытах служили, кроме упомянутой выше гидроперекиси тетралина, также гидроперекись метилциклогексана



Обе гидроперекиси были получены окислением кислородом воздуха соответствующих углеводородов [4]. Свойства испытанных сернистых соединений приведены в табл. 2 [1].

Методика проведения опытов и анализа продуктов была близка к примененной нами ранее, описанной выше. Около 2,2 г чистой перекристаллизованной гидроперекиси тетралина (т. пл. 55°) растворялись в 66,3 г криоскопического бензола (т. пл. 5,400°), проверенного на отсутствие сернистых соединений. Этот раствор, содержащий около 2 молярных процентов гидроперекиси тетралина, разделялся на 3 равные части. Первая из них оставлялась без изменений; во 2-ю и 3-ю добавлялось по 2 молярных процента различных сернистых соединений. Во всех растворах через 15 мин. после их приготовления и затем после стояния в течение 48 час. при комнатной температуре определялось содержание активного кислорода (станнометрическим методом) и температура замерзания (в приборе Бекмана с точностью до 0,001°). Затем растворы (после 48 час. стояния) нагревались в колбочках с притертыми обратными холодильниками в течение 1 часа до 50°, и в них вновь определялись активный кислород и, в некоторых, температура замерзания. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Такая же методика была применена в опытах, посвященных исследованию взаимодействия тех же сернистых соединений (за исключением

[1] Динонилсульфид, динонилдисульфид, α-дицетилтиофен и α-фенилэтилмеркаптан были синтезированы в Лаборатории кафедры химии нефти МГУ под руководством проф. Р. Я. Левиной и И. Н. Тиц.

Таблица 2

Физико-химические свойства испытанных сернистых соединений

№ п/п	Название	$t_{заст.}$, °C	$t_{кип.}$, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная рефракция		Элементарный анализ			
						найдена	вычислена	найдено		вычислено	
								C	H	C	H
1	Динонилсульфид		185 при 4 мм рт. ст.	0,8455	1,4640	93,40	93,3	75,57	13,58	75,52	13,28
2	Динонилдисульфид		211—212 при 6 мм рт. ст.	0,8922	1,4832	101,7	101,26	67,88	12,18	67,92	11,951
3	α-Децилтиофен		145,5—146 при 5,5 мм рт. ст.	0,9087	1,4892	71,24	71,69	75,43	10,80	74,90	10,80
4	α-Фенилэтилмеркаптан		74,3—74,5 при 8 мм рт. ст.	1,0182	1,5582	43,63	43,63	69,58	7,98	69,56	7,24
5	Тиофенол			1,0792	1,5890						
6	Тио-β-нафтол	78									

тионафтола) и гидроперекиси метилциклогексана, с той разницей, что испытуемые порции ее растворов в бензоле содержали 1,2 молярных процента гидроперекиси и 1,2 молярных процента сернистого соединения. Результаты для гидроперекиси метилциклогексана приведены в табл. 4.

Данные табл. 3 и 4 показывают, что испытанные органические сернистые соединения резко различаются по способности взаимодействовать с гидроперекисями углеводородов. В то время как сульфид и меркаптан разлагают в примененных условиях бо́льшую часть гидроперекиси тетралина (табл. 3), тиофенол действует более умеренно, дисульфид обладает уже лишь слабым разрушающим действием, а децилтиофен совсем не влияет на целость перекисной группы. Интересно, что в ряде случаев (например, при взаимодействии тиофенола с гидроперекисью тетралина) реакции, ведущие к разрушению гидроперекисной группировки, сопровождаются некоторым уменьшением общего числа молекул в растворе, о чем можно судить на основании криоскопических измерений.

Направление действия испытанных сернистых соединений на гидроперекись метилциклогексана (табл. 4) в основном совпадает с таковым на гидроперекись тетралина, только выражено оно явно слабее, что согласуется с нашими прежними наблюдениями, отметившими относительно высокую химическую и термическую стабильность гидроперекисей цикланов [4].

Приведенные в табл. 1, 3 и 4 результаты изучения взаимодействия различных соединений с гидроперекисями интересно сопоставить с данными об антиокислительной активности этих соединений, полученными в нашей лаборатории С. Крейн и А. Михельсон. Эти данные, приведенные в табл. 5, показывают, что добавка испытанных сернистых соединений к турбинному маслу обычной очистки не только не тормозит, но, наоборот, ускоряет окислительный процесс; в случае высокоочищенного

Таблица 3

Действие сернистых соединений на гидроперекись тетралина

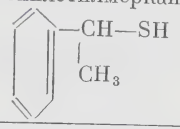
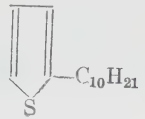
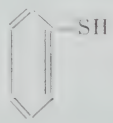
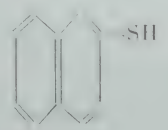
№ опыта	Состав исходных бензольных растворов: содержание гидроперекиси тетралина, % (мол.)	Сернистые соединения: название и строение	Сернистые соединения: содержание, % (мол.)	Результаты анализа бензольных растворов. Через 15 мин. после смешения: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	Через 15 мин. после смешения: $t°$ замерзания раствора, °C	После 48 час. стояния при 15°: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	После 48 час. стояния при 15°: $t°$ замерзания раствора, °C	После последующего часового нагрева при 50°: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	После последующего часового нагрева при 50°: $t°$ замерзания раствора, °C	После последующего часового нагрева при 50°: степень разложения гидроперекиси тетралина, %
1	2	—	—	6,0	+4,537	6,2	—	6,2	—	0
2	2	Динонилсульфид $C_9H_{19}—S—C_9H_{19}$	2	5,3	+3,700	2,6	+3,780	2,3	—	61,7
3	2	Динонилдисульфид $C_9H_{19}—S—S—C_9H_{19}$	2	6,0	+3,496	5,6	+3,500	5,1	—	15,0
4	2	—	—	5,7	+4,530	5,7	—	5,7	—	0
5	2	α-Фенилэтилмеркаптан 	2	5,6	+3,550	3,65	+3,660	1,5	—	73,7
6	2	α-Децилтиофен 	1,55	5,65	+3,660	5,7	+3,630	5,8	—	0

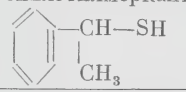
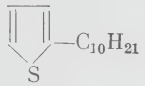
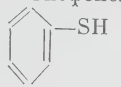
Таблица 3 (продолжение)

№ опыта	Состав исходных бензольных растворов: содержание гидроперекиси тетралина, % (мол.)	Сернистые соединения: название и строение	Сернистые соединения: содержание, % (мол.)	Результаты анализа бензольных растворов. Через 15 мин. после смешения: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	Через 15 мин. после смешения: $t°$ замерзания раствора[1], °C	После 48 час. стояния при 15°: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	После 48 час. стояния при 15°: $t°$ замерзания раствора, °C	После последующего часового нагрева при 50°: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	После последующего часового нагрева при 50°: $t°$ замерзания раствора,[1] °C	После последующего часового нагрева при 50°: степень разложения гидроперекиси тетралина, %
7	2	—	—	5,85	+4,637	5,5	—	5,8	—	0
8	2	Тиофенол 	2	5,37	+3,490	4,45	+3,596	3,15	+3,744	41,1
9	2	Тио-β-нафтол 	2	5,05	+4,263	4,55	+4,324	3,9	+4,362	27,1

[1] Температура замерзания чистого бензола +5,400°.

Таблица 4

Действие сернистых соединений на гидроперекись метилциклогексана

№ опыта	Состав исходных бензольных растворов: содержание гидроперекиси метилциклогексана, % (мол.)	Сернистые соединения: название и строение	Сернистые соединения: содержание, % (мол.)	Результаты анализа бензольных растворов. Через 15 мин. после смешения: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	Через 15 мин. после смешения: $t°$ замерзания раствора,[1] °C	После 48 час. стояния при 15°: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	После 48 час. стояния при 15°: $t°$ замерзания раствора, °C	После последующего часового нагрева при 50°: содержание активного кислорода в мл 0,1 н. $FeCl_3$ на 2 мл смеси	После последующего часового нагрева при 50°: $t°$ замерзания раствора, °C	После последующего часового нагрева при 50°: степень разложения гидроперекиси, %
1	1,2	—	—	3,7	+4,742	3,7	+4,730	3,83	+4,701	0
2	1,2	Динонилсульфид $C_9H_{19}—S—C_9H_{19}$	1,2	3,15	+4,130	2,55	+4,170	2,53	+4,153	31,6
3	1,2	Динонилдисульфид $C_9H_{19}—S—S—C_9H_{19}$	1,2	3,15	+4,095	3,25	+4,090	3,08	+4,005	16,7
4	1,2	α-Фенилэтилмеркаптан 	1,2	3,51	+4,140	3,25	+4,136	2,73	+4,186	26,2
5	1,2	α-Децилтиофен 	1,2	3,35	+4,089	3,15	+4,073	3,43	+4,020	7,3
6	1,2	Тиофенол 	1,2	3,55	+4,109	3,30	+4,085	3,53	+4,048	4,6

[1] Температура замерзания чистого бензола + 5,400°.

Таблица 5

Влияние сернистых соединений и *п*-оксидифениламина на окисляемость нефтяных масел

№ п/п.	Название и количество добавленных к маслу соединений	Окисляемость, определенная по методу ВТИ (ГОСТ 981-41)				Степень разложения добавленным соединением гидроперекиси тетралина (по данным табл. 1 и 3), %
		вазелинового масла		турбинного масла Л		
		кислотное число, мг КОН	% осадка	кислотное число, мг КОН	% осадка	
1	Исходное нефтяное масло (без добавок)	5,17	Нет	0,13	0,04	—
2	+ 0,1% динонилсульфида . .	4,72	»	0,30	0,05	61,7
3	+ 0,1% динонилдисульфида	2,36	0,10	0,37	0,06	15,0
4	+0,1% α-фенилэтилмеркаптана	—	—	0,64	0,22	73,7
5	+0,1% α-децилтиофена . . .	—	—	0,20	0,08	0
6	+0,1% тио-β-нафтола	1,02	Нет	0,21	Нет	27,1
7	+0,1% п-оксидифениламина	0,22	0,01	—	—	0

вазелинового масла антиокислительный эффект испытанных соединений крайне мал; из сравнения цифр табл. 5 с данными табл. 1, 3 и 4 видно, что он не соответствует наблюдаемой нами способности сернистых соединений разлагать гидроперекиси, образующиеся в процессе автоокисления углеводородов. Так, например, в наибольшей степени задерживают окисление вазелинового масла тио-β-нафтол и динонилдисульфид, способность которых разлагать гидроперекись тетралина в 3—4 раза ниже таковой фенилэтилмеркаптана и динонилсульфида, не обладающих антиокислительной активностью. В то же время п-оксидифениламин, являющийся, как это подтверждается данными табл. 5, более активным антиокислителем, чем испытанные сернистые соединения (в том числе динонилсульфид), вовсе не разрушает гидроперекиси (см. табл. 1).

Приведенные в настоящей работе результаты исследования взаимодействия гидроперекисей, образующихся в качестве промежуточных продуктов автоокисления углеводородов в жидкой фазе, с различными органическими сернистыми соединениями (считающимися замедлителями окисления) и п-оксидифениламином позволяют сделать следующие выводы.

1. Динонилсульфид энергично реагирует с гидроперекисями углеводородов. Наблюдаемое в случае взаимодействия эквимолекулярных количеств этих веществ разрушение гидроперекисной группы и отсутствие изменения числа молекул в растворе не противоречат схеме реакции, предложенной Денисоном и Конди

$$R_2S + R' - OO - H \rightarrow R_2S = O + R' - OH.$$

2. Динонилдисульфид реагирует с гидроперекисями значительно менее активно, чем моносульфид; α-фенилэтилмеркаптан разрушает гидро-

перекиси не менее энергично, чем динонилсульфид; тиофенол и тионафтол действуют слабее; α-децилтиофен оказался инертным по отношению к гидроперекиси тетралина.

3. Вместе с тем способность динонилсульфида и других испытанных органических сернистых соединений разлагать гидроперекиси углеводородов не согласуется с их активностью как антиокислителей нефтяных масел (которая, кроме того, у этих соединений вообще незначительна, либо совсем отсутствует).

4. Последнее обстоятельство, а также тот факт, что такой активный антиокислитель, как п-оксидифениламин, не разлагает гидроперекиси, показывают, что утверждение Денисона и Конди, связывающих тормозящее влияние замедлителей окисления нефтяных масел с их способностью разрушать промежуточно образующиеся гидроперекиси, во-первых, не приложимо, во всяком случае, ко всем типам сернистых соединений, встречающихся в нефти, и, во-вторых, не может быть положено в основу общих представлений о механизме действия замедлителей окисления нефтяных масел.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Yamada. J. Chem. Ind. Japan, **39**, 450 (1936).
2. К. Иванов, В. Савинова, Е. Михайлова. ДАН СССР, **25**, 35, 41 (1939).
3. G. Denison, P. Condit. Ind. Eng. Chem., **36**, 477 (1944); **37**, 1102 (1945).
4. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1949.

К. И. ИВАНОВ и Е. Д. ВИЛЯНСКАЯ

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ НА ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Несмотря на то, что замедлители жидкофазного окисления углеводородов и их смесей молекулярным кислородом (антиокислители, ингибиторы) были открыты сравнительно давно [1, 2] и в настоящее время широко используются на практике для торможения старения нефтяных масел в эксплуатации, для предотвращения смолообразования при хранении бензинов крекинга и в других случаях, механизм их действия мало исследован.

По поводу одного из наиболее интересных вопросов этого механизма — на какую стадию окислительного процесса действуют замедлители — были высказаны противоречивые мнения. Так, Мурё и Дюфрэсс [1] на основе созданных ими теоретических представлений, Ямада [3] и позже Денисон и Конди [4], основываясь на исследовании взаимодействия гидроперекиси тетралина с некоторыми антиокислителями, связывали тормозящее действие последних со способностью реагировать с промежуточными продуктами реакции — органическими перекисными соединениями (гидроперекисями). Мнение Уотерса [5], что замедлители следует рассматривать как разрушители радикалов ROO' (а не гидроперекиси ROOH), также следует из предположения о действии антиокислителей в периоде развития, а не зарождения цепной реакции окисления.

С другой стороны, исследования, проведенные в нашей лаборатории еще в 1938 г. [6], показали, что некоторые вещества, известные как активные замедлители окисления нефтяных масел (фенил-β-нафтиламин, гидрохинон, резорцин, α-нафтол, п-оксидифениламин), не обнаруживают сколько-нибудь значительного и отчетливо выраженного в одном определенном направлении действия на термический распад гидроперекиси тетралина, либо совсем не влияют на него, но чрезвычайно активно тормозят первоначальное образование этой гидроперекиси при автоокислении тетралина при низкой температуре, при которой гидроперекись устойчива. Из этих наблюдений был сделан вывод, что исследованные замедлители автоокисления углеводородов действуют скорее на реакцию первичного возникновения гидроперекисей (в индукционном периоде), чем на распад уже образовавшихся гидроперекисей в ходе дальнейшего развития реакции. Предположения, что замедлители влияют на окислительный процесс в стадии его инициирования, высказываются в последнее время все чаще. Многие из них основываются на экспери-

ментальных данных. Так, в самое последнее время Робертсон и Уотерс [7] при изучении жидкофазного окисления тетралина в присутствии спиртов и фенолов и Н. М. Эмануэль и И. В. Березин [8] на примере окисления циклогексана в жидкой фазе под давлением с добавками циклогексанола и бензола показали, что тормозящее окислительный процесс действие изученных замедлителей сосредоточено в стадии инициирования реакции и не проявляется на более поздних ее этапах. Того же мнения на природу влияния аминных ингибиторов на окисление каучука придерживаются Челтон и Кокс [9].

С целью внесения большей ясности в вопрос о том, в какой стадии окислительного процесса действуют замедлители жидкофазного окисления углеводородов, нами было предпринято следующее исследование.

Белое (медицинское) нефтяное масло, дополнительно очищенное от следов примесей (фенолов, нейтральных сульфосоединений), могущих тормозить его окисление, двухкратной обработкой водной щелочью и, после промывки водой (до нейтральной реакции) и сушки, силикагелем, окислялось в условиях метода ГОСТ 981-52 (барботирование 30 г масла кислородом при 120° в присутствии железа и меди [10]), применяемого для оценки стабильности нефтяных масел, в трех пробах: 1) в чистом виде, 2) в присутствии замедлителя, добавленного к маслу перед началом окисления, и 3) с добавлением того же замедлителя в той же концентрации в чистое окисляющееся масло после начала реакции. Во время опыта отбирались пробы (по 1 мл) окисляемых масел, в которых определялось кислотное число (титрованием 0,05 н. спиртовым раствором едкого кали с индикатором щелочным голубым), являющееся главным показателем окисляемости нефтяных масел при взаимодействии их с молекулярным кислородом в данных условиях.

В ходе этих опытов были испытаны следующие вещества, описанные в научной и патентной литературе в качестве замедлителей окисления нефтяных масел; фенил-β-нафтиламин [11], диэтил-п-фенилендиамин [12], 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол [13], п-оксидифениламин [14] и 4,4′-диаминодифенилдисульфид (дитиоанилин) [15].

Некоторые свойства испытанных замедлителей приведены в табл. 1.

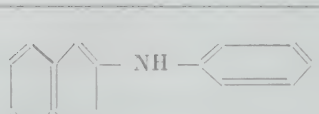
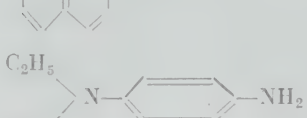
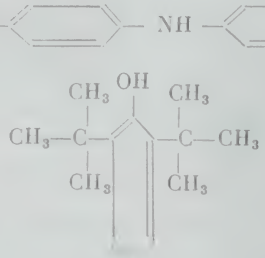
Свойства исходного белого масла, а также партии этого же масла, подвергнутой описанной выше доочистке, приведены в табл. 2. После этой дополнительной очистки масло с течением времени, несмотря на принятые меры (хранение на холоду, в темноте, в атмосфере углекислоты), иногда незначительно меняло свою окисляемость. Поэтому, во-первых, доочистке подвергались обычно малые порции исходного масла, достаточные для проведения одной серии опытов; во-вторых, так как отдельные партии доочищенных масел несколько отличались по величине периода разгона реакции, испытания каждого антиокислителя (в каждой из исследованных концентраций) обязательно сопровождались проверочным определением окисляемости чистого, не содержащего добавок масла при тех же условиях (в той же масляной бане).

В первую очередь была проведена серия опытов окисления доочищенного белого масла с фенил-β-нафтиламином, п-оксидифениламином, диэтил-п-фенилендиамином и 4,4′-диаминодифенилдисульфидом, взятыми в количествах 0,01 молярного процента, что в весовых процентах к маслу составляет для первого 0,023, второго 0,018, третьего 0,017 и для четвертого 0,025.

Каждый из этих замедлителей добавлялся: в один реакционный сосуд с испытуемым маслом до начала его окисления, а в другой — в ходе самого опыта — в то время когда кислотное число окисляемого (неингиби-

Таблица 1

Свойства испытывавшихся замедлителей окисления нефтяных масел

Название	Строение	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Давление, при котором измерена t кип., мм рт. ст.
Фенил-β-нафтиламин		107		
Диэтил-п-фенилендиамин		—	136—138	10
п-Оксидифенилламин		69,5		
2,6-Дитретичный бутил-4-метилфенол [1]		70—72	112—118	10
4-4′-Диаминодифенилдисульфид		103		

[1] Этот антиокислитель был получен нами от действительного члена Академии наук Армянской ССР проф. В. П. Исагулянца, которому приносим благодарность.

Таблица 2

Свойства медицинского масла

	Плотность d_4^{20}	Вязкость при 50°		Кислотное число, мг КОН на 1 г	Коэффициент рефракции n_D^{20}
		в ест.	°Э		
Исходное медицинское белое масло	0,8825	33,49	4,65	0,010	1,4825
Образец того же масла, подвергнутый дополнительной очистке щелочью и адсорбентом	0,8810	31,12	4,34	0,012	1,4805

рованного) масла достигало значения порядка 0,12—0,16 мг КОН на 1 г масла.

Полученные результаты, характеризующие влияние изученных замедлителей на развитие окислительного процесса в зависимости от того, введены ли они в систему до начала окисления или в ходе развивающейся реакции, приведены на рис. 1—4. На оси абсцисс отложено время окисления масла в часах, на оси ординат — кислотное число окисляемого масла, выраженное в мг КОН на 1 г масла.

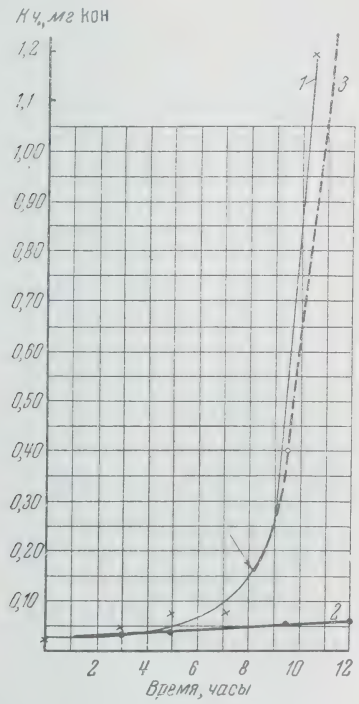


Рис. 1. Влияние добавки 0,023% (вес.) фенил-β-нафтиламина на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 8 час. после начала опыта. Момент введения добавки показан стрелкой

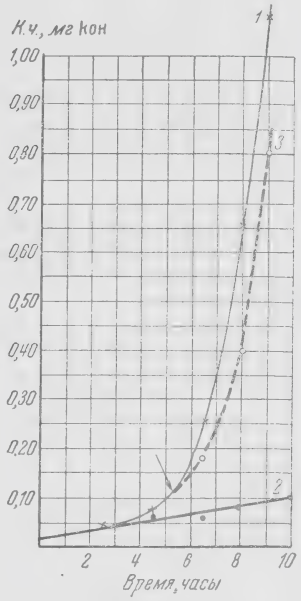


Рис. 2. Влияние добавки 0,018% (вес.) п-оксидифениламина на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 5,5 часа после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

Из рассмотрения полученных данных следует, что все испытанные замедлители более или менее одинаково активно тормозят окисление масла, будучи внесены в него до начала процесса, но при добавлении их в той же концентрации в окисляющееся масло ведут себя резко различно. Диэтил-п-фенилендиамин и 4,4′-диаминодифенилдисульфид полностью приостанавливают реакцию и в этой стадии, в то время как фенил-β-нафтиламин и п-оксидифениламин не в состоянии задержать ее на этом этапе.

Чтобы решить вопрос, являются ли эти наблюдения следствием наличия двух различных механизмов действия исследованных замедлителей,

интересно было проследить, как влияют условия добавления замедлителей в реагирующую систему (варьирование концентрации замедлителя и момента его введения) на дальнейшее течение реакции.

Для этой цели, помимо опытов, описанных ниже, нами был сначала исследован еще один замедлитель окисления нефтяных масел — 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол, относительно которого было известно [13], что он является активным в концентрациях, значительно бо́льших (в 10—20 раз), чем, например, те, в которых применяются аминные и

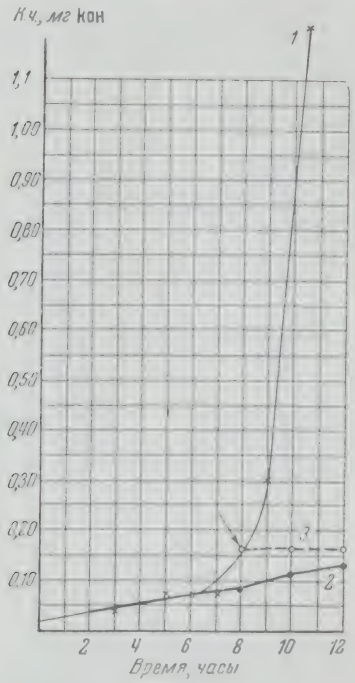


Рис. 3. Влияние добавки 0,017% (вес.) диэтил-п-фенилендиамина на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; 2 — добавка введена до начала опыта; 3 — добавка введена через 8 час. после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

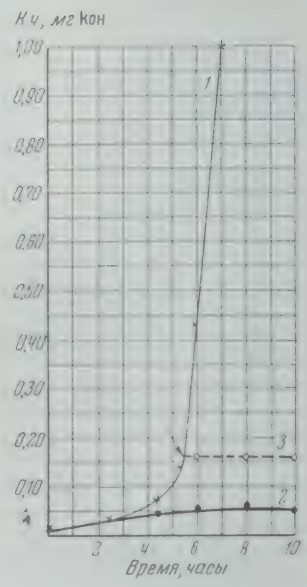


Рис. 4. Влияние добавки 0,025% (вес.) 4,4′-диаминодифенилдисульфида на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; 2 — добавка введена до начала опыта; 3 — добавка введена через 5 ч. 25 м. после начала опыта. Момент введения добавки показан стрелкой

аминофенольные ингибиторы. Влияние этого соединения на окисление масла было изучено при четырех различных концентрациях его в масле: 0,022% — количество, эквивалентное тем, в которых испытывались 4 предыдущих замедлителя (0,01 молярного процента), и затем в количествах, в 2, 3, 5 и 10 раз бо́льших. Введение замедлителя осуществлялось примерно на том же участке кинетической кривой окисления масла, что и в предыдущих опытах (при кислотном числе окисляемого масла 0,15—0,17 мг КОН).

Результаты, приведенные на рис. 5—8, показывают, что тормозящими процесс с самого его начала и находящуюся в ходу реакцию из исследованных концентраций 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола являются

концентрации от 0,11% и выше; в концентрации же 0,022%, эквивалентной той, в которой все приведенные выше замедлители задерживают окислительный процесс с самого его начала, и вдвое большей (0,05%) — этот ингибитор не действует ни при вбросе его в окисляющееся масло, ни при добавлении его до начала реакции (рис. 5 и 6).

В то же время способность этого замедлителя, при добавлении его в концентрациях 0,11 и 0,22% в стадии развития реакции, задерживать окисление масла выражена не так резко, как у обладающих этим же

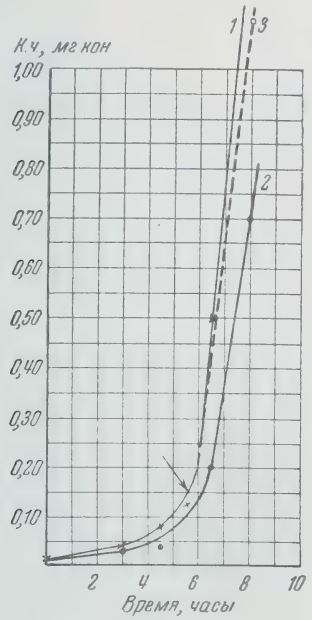


Рис. 5. Влияние добавки 0,022% (вес.) 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 5,5 часа после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

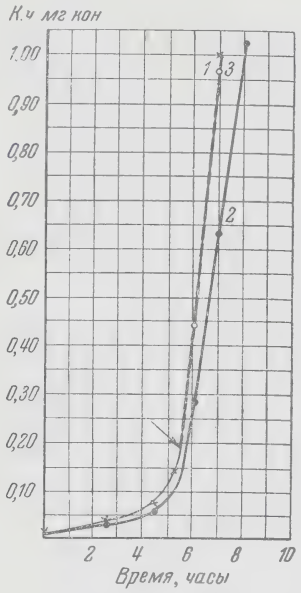


Рис. 6. Влияние добавки 0,05 %(вес.) 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 5 час. 25 м. после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

свойством диэтил-п-фенилендиамина и 4,4′-диаминодифенилдисульфида (кривые *3* на рис. 7 и 8 несколько отклоняются кверху).

Это навело на мысль проверить, сохраняет ли свое действие наиболее высокая из испытанных концентрация 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола (0,22%) при введении антиокислителя в еще более поздний период — на участке наиболее резкого подъема кинетической кривой. Повторение опыта, изображенного на рис. 8, с добавкой 0,22% 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола при достижении окисляющимся маслом кислотного числа 0,45 мг КОН показало, что в данных условиях этот замедлитель даже в столь высокой концентрации не в состоянии затормозить реакцию (рис. 9).

Предпринятое затем исследование влияния изменения концентрации первоначально испытанных нами четырех замедлителей и времени внесения их в масло на ход его окисления (рис. 10—16) показало, что диэтил-

п-фенилендиамин сохраняет способность (при концентрации 0,017%) активно тормозить реакцию при добавлении его и на более ранней (при кислотном числе окисляющегося масла 0,07 мг КОН) и на более поздней (к. ч. 0,40 мг КОН), чем было испытано ранее (к. ч. 0,16 мг КОН), стадии процесса (рис. 11) и ослабляет эту способность лишь при концентрации его 0,008%, которой недостаточно, чтобы затормозить реакцию с самого ее начала (рис. 10). Весьма похожим на него оказался 4,4′-диаминодифенилдисульфид, способный в концентрации 0,025% останавливать

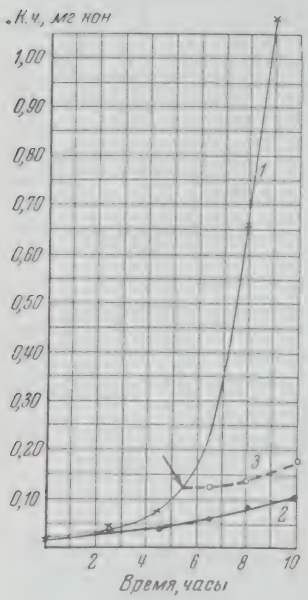


Рис. 7. Влияние добавки 0,11% (вес.) 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; 2 — добавка введена до начала опыта; 3 — добавка введена через 5,5 часа после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

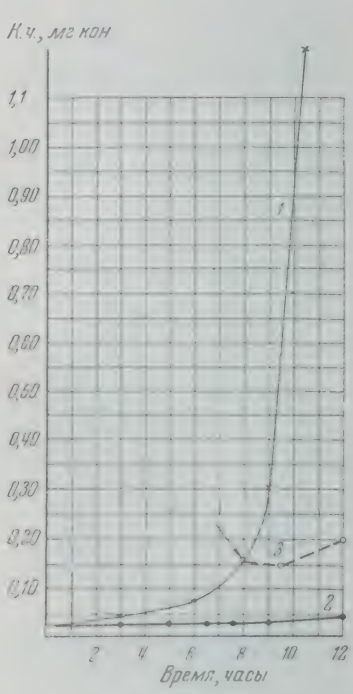


Рис. 8. Влияние добавки 0,22% (вес.) 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; 2 — добавка введена до начала опыта; 3 — добавка введена через 8 час. после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

реакцию окисления масла, в частности, на поздней стадии ее развития (рис. 13); 4,4′-диаминодифенилдисульфид теряет эту способность лишь при уменьшении его концентрации до 0,003%, когда он практически уже почти не тормозит реакцию в начальной стадии (рис. 12). С другой стороны, повышение концентрации фенил-β-нафтиламина до 0,07% (рис. 14) и п-оксидифениламина до 0,036 и 0,072% (рис. 15 и 16; в последнем случае замедлитель был введен в масло на очень ранней стадии реакции при кислотном числе окисляемого масла 0,065 мг КОН)— не сообщало этим замедлителям способность задерживать окислительный процесс при введении их в периоде его развития.

Таким образом, повышение концентрации фенил-β-нафтиламина и п-оксидифениламина (в несколько раз выше обычно применяемых для этих антиокислителей) не делает их способными тормозить окисление масла при введении их в реагирующую систему в процессе развития реакции в изученных условиях. С другой стороны, понижение концентрации диэтил-п-фенилендиамина и 4,4'-диаминодифенилдисульфида сопровождается потерей ими свойств останавливать находящуюся в ходу реакцию практически только одновременно с утратой ими способности тормозить ее в стадии инициирова-

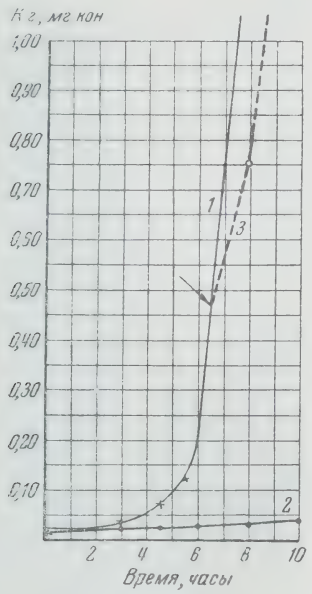


Рис. 9. Влияние добавки 0,22% (вес.) 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 6,5 часа после начала опыта, по достижении кислотного числа 0,45 мг КОН/г

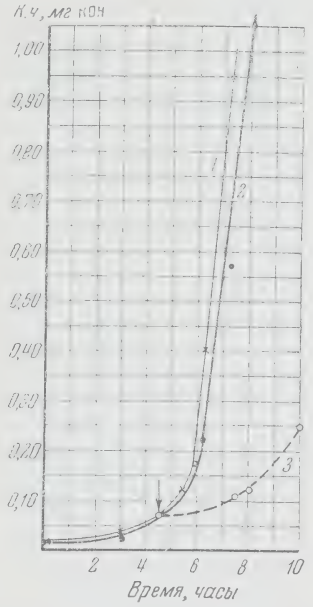


Рис. 10. Влияние добавки 0,008% (вес.) диэтил-п-фенилендиамина на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 4 ч. 20 м. после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

ния (интересно, что диэтил-п-фенилендиамин в концентрации 0,008%, в которой он уже не может задержать реакцию в стадии инициирования, еще способен несколько тормозить ее, будучи введен в реакционную систему в периоде развития процесса).

Приведенные результаты позволяют предположить существование двух основных типов замедлителей окисления нефтяных масел в жидкой фазе молекулярным кислородом, различающихся по механизму их действия.

Замедлители I типа, обеспечивающие при добавлении их в масло перед началом его окисления в изученных условиях резкое торможение окислительного процесса, будучи добавлены в той же концентрации в окисляющееся (не ингибированное) масло в стадии развития реакции — не в состоянии остановить ее (сюда относятся из исследованных антиокислителей п-оксидифениламин и фенил-β-нафтиламин).

Замедлители II типа, обладая также способностью тормозить реакцию с самого начала, проявляют, в отличие от замедлителей I типа, резко выраженное свойство останавливать уже начавшийся окислительный процесс даже на участке резкого подъема кинетической кривой (диэтил-п-фенилендиамин, 4,4′-диаминодифенилдисульфид).

Эти наблюдавшиеся нами отличительные особенности действия замедлителей I и II групп на различные стадии окисления масла сохраняются в принятых условиях испытания при изменении в широких пре-

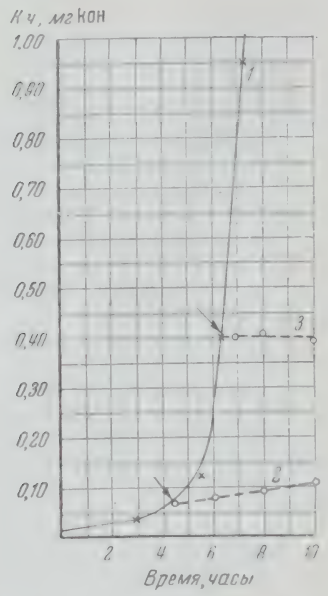


Рис. 11. Влияние добавки 0,017% (вес.) диэтил-п-фенилендиамина на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; 2 — добавка введена через 4 ч. 25 м. после начала опыта; 3 — добавка введена через 6 ч. 20 м. после начала опыта

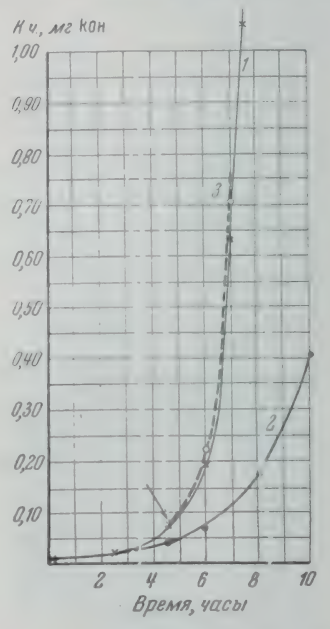
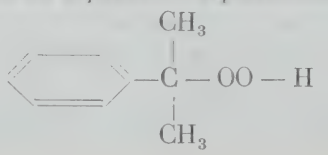


Рис. 12. Влияние добавки 0,003% (вес.) 4,4′-диаминодифенилдисульфида на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; 2 — добавка введена до начала опыта; 3 — добавка введена через 4,5 часа после начала опыта

делах концентрации этих замедлителей и варьировании момента введения их в окисляющееся масло. Несколько отлично от замедлителей I и II типов ведет себя 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол, который, повидимому, следует отнести к III группе антиокислителей; он способен тормозить реакцию в периоде инициирования, либо также и в позднейшей стадии, в зависимости от его концентрации и степени развития процесса в момент его введения в окисляемое масло.

Эти наблюдения интересно сопоставить с результатами проведенного нами исследования влияния испытанных замедлителей жидкофазного окисления углеводородов на термическое разложение гидроперекиси кумола



(отдельные порции 3%-ного раствора гидроперекиси в декалине в чистом виде и в присутствии замедлителей, взятых в количестве 1 моль на 50 молей разлагаемой гидроперекиси, выдерживались в атмосфере CO_2 в запаянных пробирках в масляной бане при 130°; по истечении определенных промежутков времени часть пробирок вынималась из бани, охлаждалась, вскрывалась и в растворе определялась концентрация гидроперекиси станнометрическим методом [16]). Результаты этих опытов показали, что замедлители I типа (фенил-β-нафтиламин, п-оксидифениламин) прак-

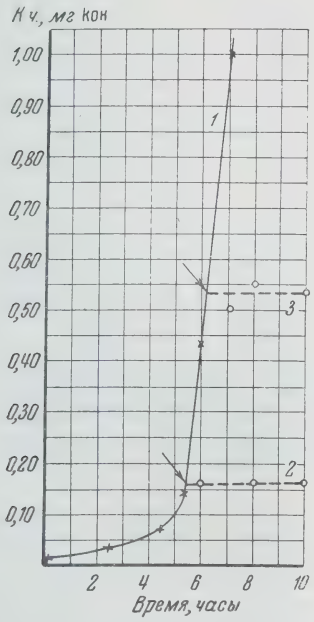


Рис. 13. Влияние добавки 0,025% (вес.) 4,4′-диаминодифенилдисульфида на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена через 5 ч. 25 м. после начала опыта; *3* — добавка введена через 6 ч. 05 м. после начала опыта. Моменты введения добавок отмечены стрелками

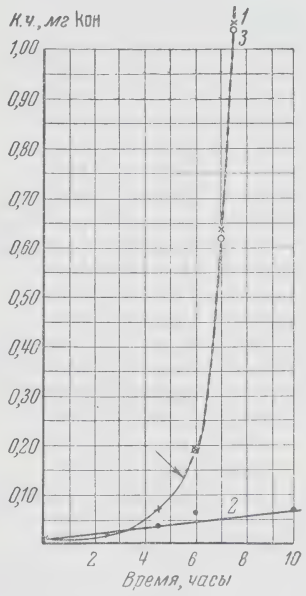


Рис. 14. Влияние добавки 0,07% (вес.) фенил-β-нафтиламина на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 5,5 часа после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

тически не меняют скорости разложения гидроперекиси кумола, в то время как замедлители II типа (диэтил-п-фенилендиамин, 4,4′-диаминодифенилдисульфид) сильно ускоряют распад этой гидроперекиси (рис. 17) в изученных условиях (вместе с тем 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол, взятый в той же концентрации, что и остальные ингибиторы — 1 : 50, не увеличивает скорости разложения гидроперекиси, но примененный в количестве, в 10 раз большем — 1 : 5, явно ускоряет ее распад, как это следует из данных, изображенных на рис. 18).

На основании всего изложенного можно предположить, что замедлители жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом, принад-

лежащие к I типу, влияют в исследованных условиях только на стадию инициирования окислительного процесса, подавляя зарождение активных частиц, начинающих цепную реакцию, при отсутствии влияния на перекисные соединения (перекисные радикалы, гидроперекиси), с помощью которых распространяется цепь, замедлители же II типа способны останавливать цепную реакцию окисления и в периоде ее развития (в том числе в автокаталити-

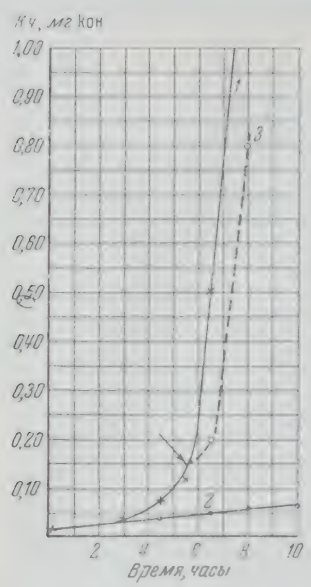


Рис. 15. Влияние добавки 0,036% (вес.) п-оксидифениламина на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 5,5 часа после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

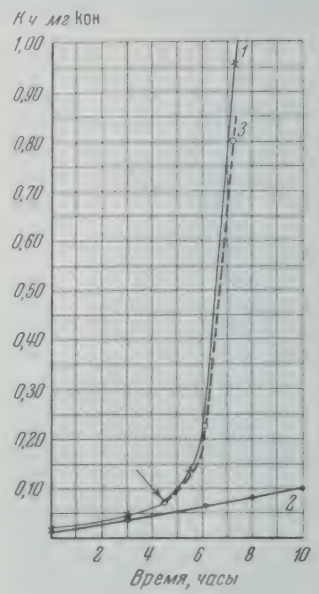


Рис. 16. Влияние добавки 0,072% (вес.) п-оксидифениламина на ход окисления масла.

1 — ход реакции в отсутствие добавки; *2* — добавка введена до начала опыта; *3* — добавка введена через 4 ч. 20 м. после начала опыта. Момент введения добавки отмечен стрелкой

ческой стадии), реагируя с перекисными соединениями, ответственными за распространение и разветвление цепей.

Допуская, что стадия инициирования окислительного процесса включает, помимо диссоциации молекулы исходного углеводорода RH на свободные радикалы (т. е. реакции, не нуждающейся в кислороде), также прямую реакцию ее с молекулярным O_2 [9, 17] с возникновением свободных же радикалов непосредственно или, вероятнее всего, с промежуточным образованием гидроперекиси ROOH, можно представить себе начальные стадии неингибированного и ингибированного окисления в виде приводимых ниже схем.

При этом предполагается, что антиокислители I типа A_IH (обозначение это учитывает, что типичные ингибиторы автоокисления углеводородов обладают подвижным водородом) взаимодействуют с активными радикалами, возникающими в стадии инициирования, образуя в результате неактивные радикалы $A_I^{\cdot}$, неспособные продолжать цепь. Замедлители же II типа $A_{II}H$ реагируют с перекисными соединениями (с гидропере-

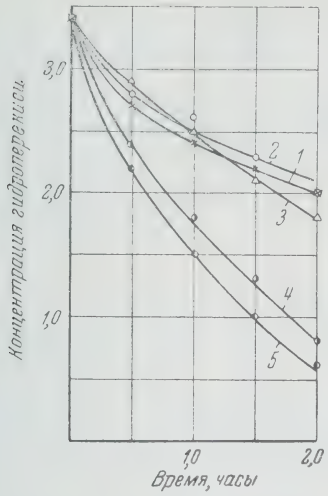


Рис. 17. Влияние замедлителей автоокисления углеводородов на разложение гидроперекиси кумола в растворе декалина при 130°.

1 — ход реакции без добавок; *2* — фенил-β-нафтиламин (1 : 50); *3* — п-оксидифениламин (1 : 50); *4* — диэтил-п-фенилендиамин (1:50); *5* — 4,4′-диаминодифенилдисульфид (1 : 50). Концентрация гидроперекиси дана в мл. 0,1 н. раствора $FeCl_3$ на 1 мл раствора

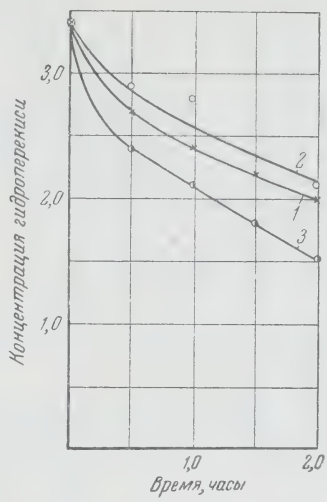


Рис. 18. Влияние 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола на разложение гидроперекиси кумола в растворе декалина при 130°.

1 — ход реакции без добавок; *2* — 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (1 : 50); *3* — 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (1 : 5). Концентрация гидроперекиси дана в мл 0,1 н. раствора $FeCl_3$ на 1 мл раствора

Схема I Неингибированное автоокисление углеводородов в жидкой фазе	Схема II Изменения, вносимые замедлителями	
Инициирование		
$RH \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$	$R^{\cdot} + A_I H \rightarrow RH + A_I^{\cdot}$	неактивный радикал
$RH + O_2 \rightarrow ROOH \rightarrow R^{\cdot}$ и другие активные радикалы	$ROOH + A_{II}H \rightarrow$	стабильные продукты
Распространение		
$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$	$[RO_2^{\cdot} + A_{II}H \rightarrow ROOH + A_{II}^{\cdot}]$	неактивный радикал
$RO_2^{\cdot} + HR \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$	$ROOH + A_{II}H \rightarrow$	стабильные продукты
. . . . .		

кисями и, возможно, с перекисными радикалами), возникающими и в стадии инициирования, и в стадии распространения реакции, давая стабильные продукты либо неактивные радикалы A_{II} и препятствуя таким путем как зарождению, так и распространению и разветвлению реакционных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Moureu, C. Dufraisse. C. r., **174**, 258 (1922); **176**, 797 (1923).
2. Б. Тычинин, Н. Бутков. Нефт. и сланц. хоз., № 8, 341 (1924); № 1, 38 (1925).
3. T. Yamada. J. Chem. Ind. Japan, **39**, № 11, 450 (1936).
4. G. Denison, P. Condit. Ind. Eng. Chem., **36**, 477 (1944); **37**, 1102 (1945).
5. W. Waters. Mechanisms of oxidation. Ann. Reports on Progress Chem. (Chem. Soc. London), **42**, 130 (1945).
6. К. Иванов, В. Савинова, Е. Михайлова. ДАН СССР, **25**, 35, 41 (1939).
7. A. Robertson, W. Waters. Disc. Far. Soc. «Oxidation» (1946); Trans. Far. Soc., **42**, 201 (1946)
8. И. В. Березин. Диссертация. МГУ, 1953.
9. J. Chelton, W. Cox. Ind. Eng. Chem., **45**, 395 (1953).
10. Сб. «Методы испытания нефтепродуктов». М., Гостоптехиздат, 1953.
11. S. Kunizawa, H. Yukida. J. Rub. Soc. Japan, **2**, 170 (1930); Chem. Abs., **25**, 3818 (1931).
12. H. Frasch, T. Maxwell. Амер. патент 2354352, 25/VII (1944); Chem. Abs., **38**, 6562 (1944).
13. A. Assaf, J. Balsbough. Ind. Eng. Chem., **35**, 909 (1943); J. Wasson, W. Smith. Ind. Eng. Chem., **45**, 197 (1953).
14. A. Clifford. Амер. патент 2109164, 22/X (1932); Chem. Zbl., II, 968 (1938); Н. Черножуков, С. Крейн. Окисляемость минеральных масел. М., Гостоптехиздат, 1948.
15. R. Moran, W. James. Амер. патент 2162207, 13/VI (1939); Chem. Abs., **33**, 7553 (1939); V. Kalichevsky. Petroleum Refiner, № 9, 85 (1949).
16. К. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1949.
17. Н. Семенов. О некоторых вопросах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 150 и 242.

И. В. БЕРЕЗИН, Е. Т. ДЕНИСОВ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В большинстве работ по кинетике окисления углеводородов в жидкой фазе исследовалось главным образом поглощение кислорода и накопление гидроперекисей, являющихся промежуточными продуктами окисления. Лишь в немногих работах проводился также более или менее детальный анализ других продуктов окисления [1, 2, 3].

В частности, совершенно недостаточно изучена кинетика окисления парафиновых углеводородов как нормального, так и изостроения. В то же время парафины представляют большой практический интерес как сырье для окислительной переработки с целью получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений (карбоновые кислоты, спирты, карбонильные соединения, органические перекиси).

Выбор циклогексана в качестве объекта детального кинетического исследования был вызван тем, что при его окислении образуется сравнительно небольшое число продуктов. Это обстоятельство значительно упрощает химический анализ. Кроме того, окисление циклогексана представляет практический интерес, так как этим путем можно получать такие важные продукты, как циклогексанон, циклогексанол, адипиновая кислота. Знание кинетики и механизма этого процесса, несомненно, должно способствовать выбору рациональных способов осуществления реакции окисления.

Так как циклогексан кипит при 80°, а реакции окисления углеводородов в жидкой фазе обычно идут с достаточными скоростями при 130—150°, то опыты проводились под давлением в специальной автоклавной установке, позволяющей производить отборы проб на анализ и введение различных добавок по ходу реакции. Количество загружаемого углеводорода было обычно около 250 мл, окисление велось кислородом воздуха при давлениях от 10 до 100 атм.

Главными продуктами не слишком глубокого окисления циклогексана являются циклогексанон, циклогексанол, гидроперекись циклогексила и вода. При более глубоком окислении появляются значительные количества адипиновой кислоты и эфиров. В незначительных количествах образуются капроновая и муравьиная кислоты. Имеются данные об образовании полуальдегида адипиновой кислоты, ε-гидроксикапроновой кислоты и дициклогексилового эфира. Нерастворимые в циклогексане продукты образуют нижний слой, который появляется в отборах после окисления примерно 5% исходного углеводорода.

Процесс фазообразования, состав нижней фазы и влияние этого явления на вид кинетических кривых были подвергнуты специальному исследованию [4].

В отобранных пробах анализу подвергался лишь верхний слой. Определялось содержание циклогексанона (анализ на карбонильные [5]), циклогексанола (анализ на спиртовую группу [6]), гидроперекиси циклогексила (анализ на гидроперекись [7]), общее содержание кислот и эфиров [8]. Отходящие газы анализировались на содержание кислорода, углекислого газа и окиси углерода обычным способом. В конце опыта проводился полный анализ всей реагирующей смеси. В продуктах обычно определяется 70—80% поглощенного кислорода.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

Для получения кинетических кривых отдельных продуктов окисления анализировались пробы реагирующей смеси, отбиравшиеся в отдельные моменты времени. Воспроизводимость кинетических результатов видна из рис. 1, на котором представлены результаты двух опытов. Эти данные

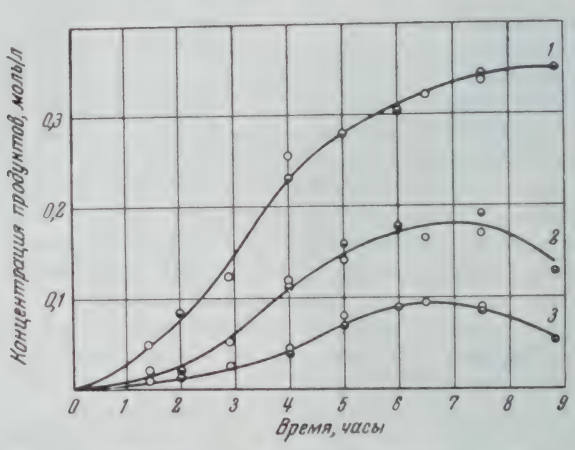


Рис. 1. Кинетика накопления продуктов окисления циклогексана при 135° и 33 атм.

1 — циклогексанон; 2 — циклогексанол; 3 — гидроперекись циклогексила. ○ — опыт № 20; ◒ — опыт № 21

говорят о том, что реакция окисления имеет ярко выраженный автокаталитический характер и в этом отношении не отличается от других реакций окисления молекулярным кислородом. Концентрации циклогексанола и гидроперекиси проходят через максимум. Для циклогексанона этот максимум в рассматриваемых опытах не пройден. В других опытах, где окисление шло быстрее (см. рис. 3), концентрация циклогексанона также проходит через максимум. Повидимому, природа этих максимумов различна для различных веществ. В случае циклогексанола появление максимума связано главным образом с возникновением второго слоя, в который при охлаждении переходит значительная часть спирта. Некоторую роль играют процессы эфирообразования, потребляющие спирт. Появление максимума на кинетической кривой гидроперекиси связано, повидимому, с распадом гидроперекиси циклогексила при взаимодействии ее с продуктами глубокого окисления. Максимум на кривой циклоге-

ксанона появляется позже остальных и связан главным образом с промежуточным характером этого вещества.

Общая кинетика процесса может быть охарактеризована скоростью поглощения кислорода. Эта скорость вначале весьма мала, затем начинает расти и достигает стационарного значения несколько раньше, чем достигаются максимальные значения концентраций циклогексанона и гидроперекиси циклогексила. Скорость выделения CO_2, вначале равная практически нулю, растет почти линейно в течение всего опыта. Харак-

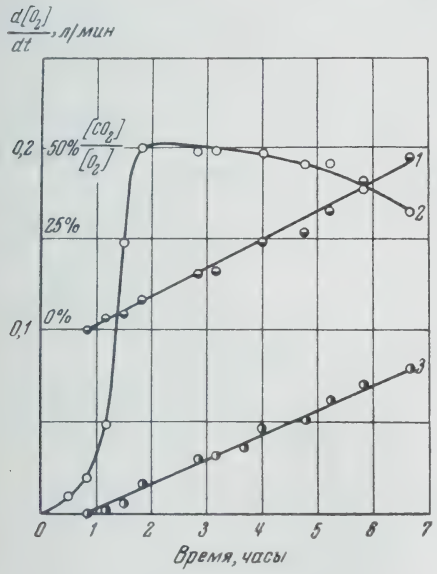


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода и образования углекислого газа при окислении циклогексана при 155° и 100 атм.

1—отношение количества выделившегося углекислого газа к поглощенному кислороду; *2* — скорость поглощения кислорода, л/мин; *3* — скорость выделения углекислого газа, л/мин

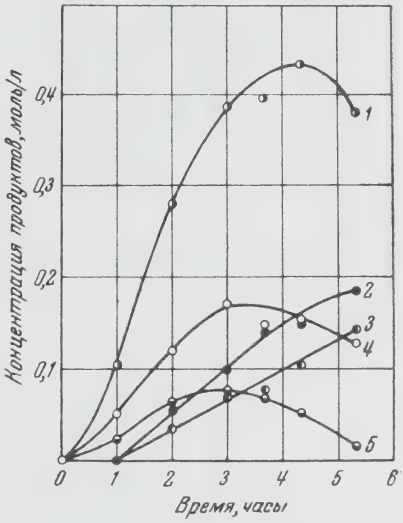


Рис. 3. Кинетика накопления продуктов окисления циклогексана при 145° и 33 атм.

1 — циклогексанон; *2* — эфиры; *3* — кислоты; *4* — циклогексанол; *5* — гидроперекись циклогексила

тер хода соответствующей кривой особенно отчетливо виден на примере окисления, проведенного при более высокой температуре (рис. 2). В этом опыте скорость поглощения кислорода после резкого возрастания остается некоторое время почти постоянной, а затем начинает медленно падать, что связано, повидимому, с израсходованием циклогексана.

Как видно из рис. 3, кислоты и эфиры появляются значительно позже, чем остальные продукты. Так как вид кинетических кривых этих веществ в верхнем слое сильно зависит от их растворимости в циклогексане, то решить, которое вещество появляется раньше, трудно.

По ходу реакции делались пробы с реактивом Шиффа на содержание альдегидов. Следы альдегидов были обнаружены лишь при больших глубинах окисления.

Для выяснения температурной зависимости скорости реакции были поставлены опыты при температурах 125, 135, 145 и 155°. Кинетика поглощения кислорода, накопления гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона дана на рис. 4—7.

Начальные участки кинетических кривых продуктов реакции могут быть преобразованы друг к другу путем изменения масштаба оси времени. На основании температурной зависимости коэффициента преобразо-

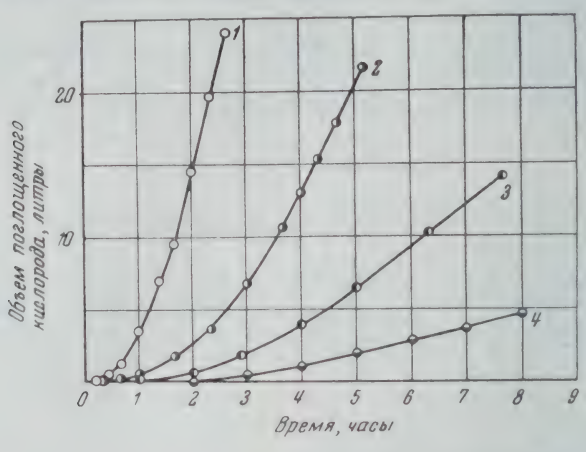


Рис. 4. Поглощение кислорода при окислении 250 мл циклогексана при различных температурах при 33 атм.

1 — 155°; 2 — 145°; 3 — 135°; 4 — 125°

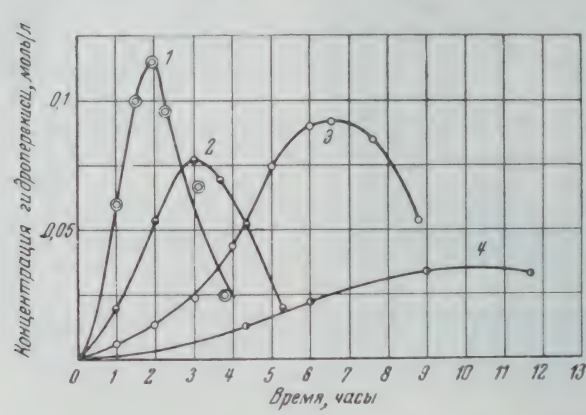


Рис. 5. Накопление гидроперекиси циклогексила в циклогексане при различных температурах и 33 атм.

1 — 155°; 2 — 145°; 3 — 135°; 4 — 125°

вания может быть вычислена эффективная энергия активации скорости накопления того или иного продукта. Это преобразование было проведено для кривых накопления перекисей. Коэффициенты преобразования даны ниже, причем в качестве стандартной была выбрана кривая, полученная при 145°.

Температура, °С	125	135	145	155
Коэффициент преобразования $\varkappa$	6,03	2,44	1,0	0,499

Из зависимости логарифма коэффициента преобразования $\varkappa$ кинетических кривых гидроперекиси циклогексила от обратной температуры получается энергия активации, равная 29 ккал/моль.

Кривые поглощения кислорода имеют вид, типичный для реакций жидкофазного окисления, — после небольшого периода ускорения наступает довольно продолжительный период, в котором скорость поглощения

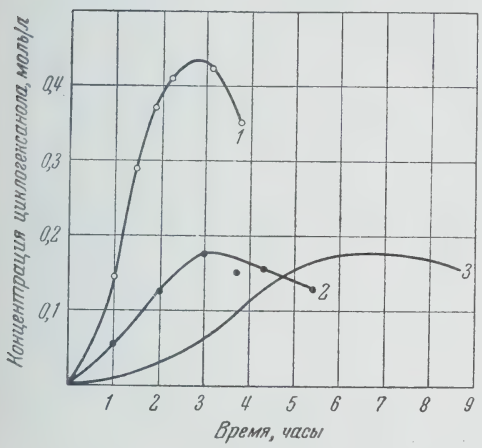


Рис. 6. Накопление циклогексанола при различных температурах и 33 атм.

1 — 155°; *2* — 145°; *3* — 135° (кривая снята с рис. 1)

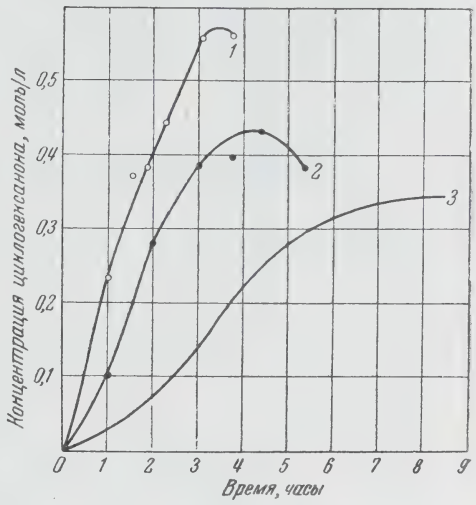


Рис. 7. Накопление циклогексанона при различных температурах и 33 атм.

1 — 155°; *2* — 145°; *3* — 135°

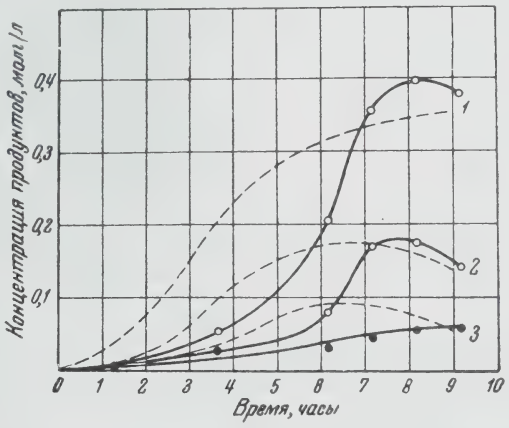


Рис. 8. Кинетика накопления продуктов окисления циклогексана при 135° и давлениях 10 и 33 атм.

1 — циклогексанон; *2* — циклогексанол; *3* — гидроперекись циклогексила, при 10 атм. (сплошные кривые) и при 33 атм. (пунктирные кривые)

почти постоянна. В этот период скорость окисления является максимальной. Эту максимальную скорость поглощения кислорода можно считать количественной характеристикой процесса окисления в целом и на этом основании определить энергию активации всего процесса. Из зависимости логарифма максимальной скорости поглощения кислорода от обратной температуры получается эффективная энергия активации процесса окисления, равная

27,2 ккал/моль, т. е. практически совпадающая с энергией активации, найденной по начальным участкам кинетических кривых для гидроперекисей.

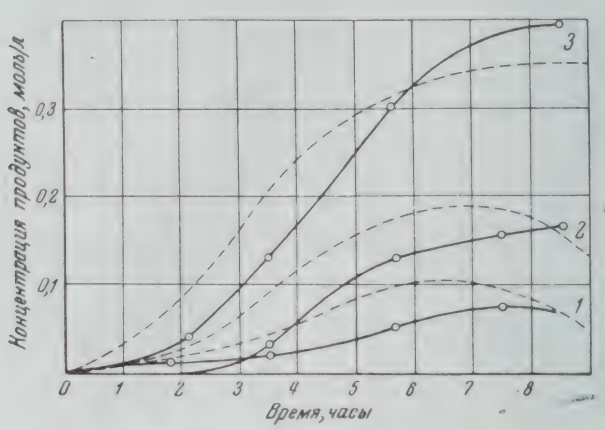


Рис. 9. Кинетика накопления продуктов окисления циклогексана при 135° и давлениях 100 и 33 атм.

1 — циклогексанон; 2 — циклогексанол; 3 — гидроперекись циклогексила, при 100 атм. (сплошные кривые) и при 33 атм. (пунктирные кривые)

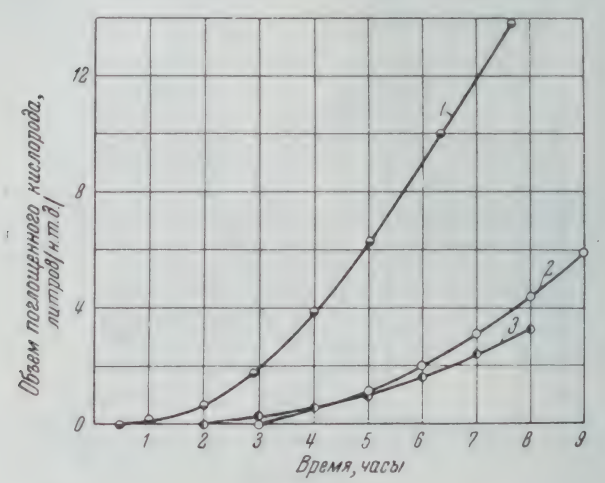


Рис. 10. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 250 мл циклогексана при различных давлениях и 135°.

1 — 33 атм.; 2 — 10 атм.; 3 — 100 атм.

Для выяснения влияния давления воздуха и, следовательно, концентрации кислорода были поставлены опыты при 135° и 10, 33 и 100 атм. На рис. 8 сравниваются кинетические кривые продуктов, соответствующие опытам при 10 и 33 атм., а на рис. 9 — при 100 и 33 атм.

Уменьшение давления до 10 атм. смещает все кинетические кривые в сторону более поздних времен. Предельные концентрации циклогексанола и циклогексанона существенно не меняются, в то время как предельная концентрация гидроперекиси становится меньше.

На рис. 10 представлены кривые поглощения кислорода для этих опытов. Из них видно, что общая скорость процесса при 33 атм. значительно выше, чем при двух других давлениях. Было также замечено, что при 155° разница в скоростях при различных давлениях сглаживается, и реакция при 100 атм. идет лишь немного медленнее, чем при 33 атм.

Своеобразный механизм влияния давления на реакцию, повидимому, сложен и заслуживает специального исследования.

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА С ДОБАВКАМИ ЦИКЛОГЕКСАНОНА, МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА И ГИДРОПЕРЕКИСИ ЦИКЛОГЕКСИЛА

На основании простого анализа кинетических кривых трудно решить вопрос о дальнейших превращениях и роли в реакции промежуточных продуктов. Для выяснения этого вопроса были поставлены опыты с добавками промежуточных продуктов молекулярного характера. Опыты с добавками циклогексанона проводились при 135° и давлении 33 атм. Величины добавок составляли 4,6 и 12,5% к весу циклогексана.

На рис. 11 показаны кинетические кривые циклогексанона, на рис. 12 — кривые циклогексанола и на рис. 13 — гидроперекиси.

Сравнение всех этих данных показывает, что циклогексанон является сильным ускорителем реакции окисления циклогексана и легко окисляется сам. Интересно отметить следующий факт: если циклогексанон добавлен в реакцию в концентрации больше, чем концентрация его в максимуме при реакции без добавки, то его концентрационная кривая падает, стремясь приблизиться к этому максимуму. Если он добавлен в концентрации ниже максимальной, то его кинетическая кривая дорастает примерно до этого предела.

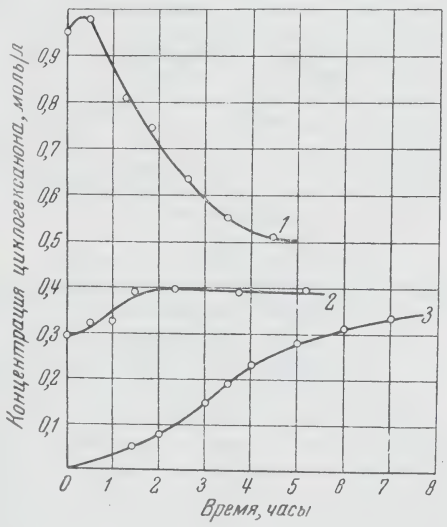


Рис. 11. Окисление циклогексана при 135° с добавками циклогексанона. Кинетические кривые циклогексанона.

1 — добавка 12,5% (вес.); *2* — добавка 4,6%; *3* — без добавки

Поскольку окисление циклогексанона, повидимому, ведет к образованию адипиновой кислоты, то это явление имеет практическое значение, и его природа и механизм заслуживают внимательного изучения.

Если без добавок циклогексанона кинетические кривые для циклогексанола и гидроперекиси имели автокаталитический характер, то при добавках в 4,6% начальное ускорение исчезает почти полностью, а при добавке в 12,5% кривые с самого начала идут с убывающей скоростью. Эти данные говорят о том, что циклогексанон является веществом, которое в значительной степени обусловливает автокаталитический характер всей реакции.

Мы произвели приближенную оценку скорости окисления циклогексанона в условиях наших опытов. Было установлено, что в реакции окисления между концентрациями гидроперекиси и циклогексанона или циклогексанола и циклогексанона существует определенная связь. Поэтому, зная кинетическую кривую или гидроперекиси или циклогексанола, мы

могли восстановить кинетическую кривую циклогексанона, образовавшегося в реакции. По разности ординат этой кривой и кривой общей концентрации циклогексанона была найдена кинетическая кривая окисления добавленного циклогексанона.

Все соответствующие кривые приведены на рис. 14. Оказалось, что реакция окисления циклогексанона формально описывается уравнением реакции первого порядка, что видно из логарифмической анаморфозы, изображенной на том же рисунке. Константа этой реакции при 135° равна 0,6 час$^{-1}$.

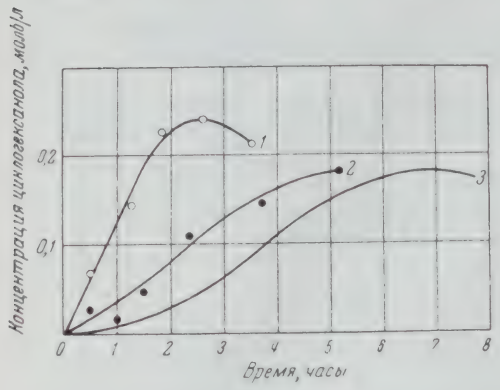


Рис. 12. Окисление циклогексана при 135° с добавкой циклогексанона. Кинетические кривые циклогексанола.

1 — добавка 12,5%; *2* — добавка 4,6%; *3* — без добавки (кривая снята с рис. 1)

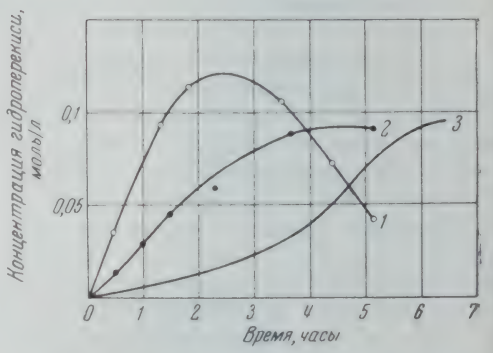


Рис. 13. Окисление циклогексана при 135° с добавкой циклогексанона. Кинетические кривые гидроперекисей.

1 — добавка 12,5%; *2* — добавка 4,6%; *3* — без добавки (кривая снята с рис. 1)

Альдегиды в реакции окисления циклогексана были обнаружены нами лишь при больших глубинах окисления и в весьма незначительных количествах. С другой стороны, альдегиды являются продуктом окисления кетонов, в том числе циклогексанона. Интересно было поэтому выяснить поведение альдегидов в условиях окисления циклогексана. С этой целью было проведено окисление при 135° и 33 атм. с добавкой масляного альдегида в количестве 0,8% по объему. Соответствующие кинетические кривые приведены на рис. 15. В первой же пробе, взятой через 0,5 часа после начала реакции, альдегида не было обнаружено. В то же время реакция оказалась сильно ускоренной, а кинетические кривые на начальном участке испытывают резкий излом. Это говорит о сильном индуцирующем действии, которое оказывает на реакцию окисления циклогексана реакция окисления бутилового альдегида. Фактор индукции в этом опыте оказывается равным примерно 3. Эта величина должна рассматриваться как минимальная, ибо для определения истинного фактора индукции следовало бы поставить ряд опытов с уменьшающимися добавками альдегида. При этом, как показал в свое время Н. А. Шилов [9], величина фактора индукции увеличивается, стремясь к некоторому пределу. Этот предел и следует считать настоящей величиной фактора индукции.

Во всех современных схемах окисления углеводородов принято считать, что гидроперекиси являются веществами, обусловливающими вырожденные разветвления цепи. Эти взгляды подтверждались опытами окисления с добавками гидроперекисей, а также некоторыми кинетическими исследованиями [1, 2, 10].

Для выяснения роли гидроперекиси в реакции окисления циклогексана был поставлен опыт с добавкой гидроперекиси циклогексила. При этом количество гидроперекиси превышало ту максимальную концентрацию, которая обычно достигается в реакции. Если гидроперекись является главным автокатализирующим продуктом, то мы вправе были ожидать, что такая добавка сильно ускорит реакцию и ликвидирует автокатали-

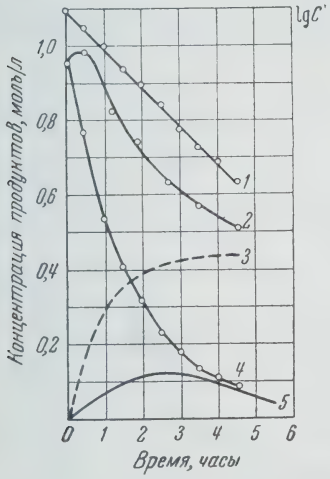


Рис. 14. Установление константы скорости окисления добавленного циклогексанона.

1 — зависимость логарифма концентрации добавленного циклогексанона от времени; *2* — общая кинетическая кривая циклогексанона; *3* — кинетическая кривая циклогексанона, образовавшегося в реакции, восстановленная по кривой гидроперекисей; *4* — кинетическая кривая расхода добавленного циклогексанона; *5* — кинетическая кривая гидроперекисей

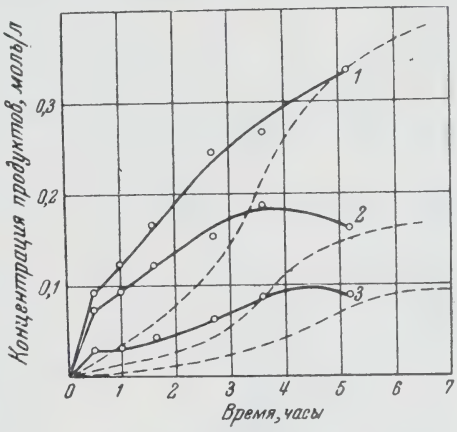


Рис. 15. Окисление циклогексана с добавкой 0,8% (объемн.) масляного альдегида при 135° и 33 атм.

1 — циклогексанон; *2* — циклогексанол; *3* — гидроперекись; ——— опыт с добавкой альдегида; — — — без добавки

тический характер кривых для циклогексанона и циклогексанола. Результаты соответствующих опытов приведены на рис. 16. Добавка гидроперекиси действительно несколько увеличила скорость окисления, однако автокаталитический характер кривых полностью сохранился, и максимальная скорость образования продуктов была достигнута примерно спустя 1 час после начала реакции. В общем влияние гидроперекиси на скорость реакции примерно такое же, как и влияние циклогексанона.

На основании общей схемы окисления углеводородов можно предполагать, что циклогексанол образуется только путем распада гидроперекиси циклогексила, поэтому максимум ее концентрации должен совпадать с максимумом скорости на кинетической кривой накопления циклогексанола. Этого, однако, не наблюдается, что говорит или о наличии иных путей образования циклогексанола, или о некотором увеличении скорости распада гидроперекиси циклогексила по мере протекания реакции.

Поскольку было установлено ускоряющее действие на реакцию добавок циклогексанона и гидроперекиси циклогексила, следовало выяснить, являются ли эти продукты единственными промежуточными веществами, обусловливающими автокатализ. Для этого окислению подвергалась

искусственная смесь, состав которой соответствовал примерно точке максимальной скорости накопления циклогексанона и гидроперекиси. Кинетические кривые приведены на рис. 17.

Несмотря на присутствие в смеси и циклогексанона, и гидроперекиси, все продукты образуются вначале медленно, и лишь примерно через полчаса скорость их образования достигает ожидаемой величины. Таким образом, помимо этих веществ имеются другие продукты, накопление

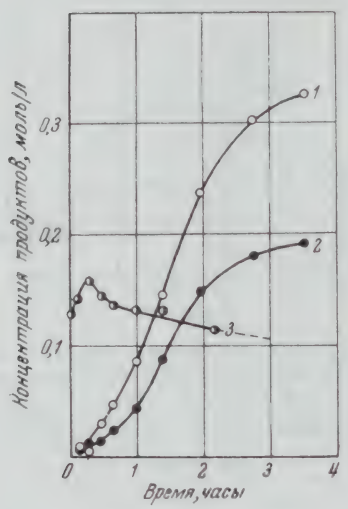


Рис. 16. Окисление циклогексана с добавкой 1,5% (вес.) гидроперекиси циклогексила при 145° и 33 атм.

1 — циклогексанон; *2* — циклогексанол; *3* — гидроперекись

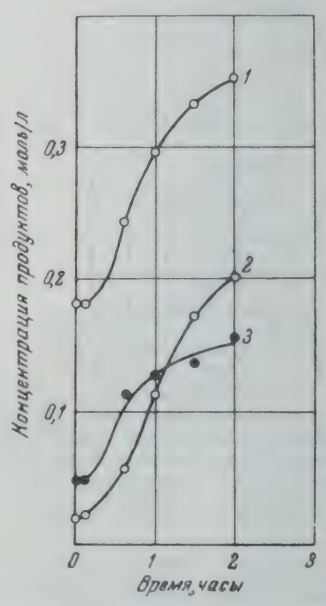


Рис. 17. Окисление циклогексана с добавками циклогексанона, циклогексанола и гидроперекиси циклогексила при 145° и 33 атм.

1 — циклогексанон; *2* — циклогексанол; *3* — гидроперекись

которых также вызывает ускорение реакции. Согласно цепной теории, в качестве главных промежуточных продуктов выступают свободные радикалы, т. е. частицы весьма нестабильного характера. Следует ли связывать автокатализ при окислении циклогексана с образованием промежуточных продуктов радикального характера? Для выяснения этого вопроса был проведен опыт с промежуточным охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры. Опыт показал, что после охлаждения скорость реакции восстанавливалась полностью без всякого периода индукции. Это говорит о том, что все продукты, обусловливающие кинетику процесса, в достаточной степени стабильны, т. е. являются продуктами молекулярного характера. Само собой разумеется, что этот вывод ни в какой мере не опровергает цепной механизм процесса окисления. Он указывает лишь, что цепная реакция при наличии в системе достаточных количеств промежуточных продуктов молекулярного характера быстро восстанавливает ту скорость, с которой она шла до охлаждения.

Вопрос о природе других промежуточных молекулярных продуктов, кроме гидроперекиси и циклогексанона, остается пока открытым.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ ЦИКЛОГЕКСИЛА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

Принято считать, что гидроперекиси являются первичными продуктами окисления углеводородов и что все многообразие продуктов реакции происходит в результате дальнейших превращений гидроперекисей. Как уже указывалось, одним из таких превращений является дальнейшее окисление, приводящее почти непосредственно к кислотам. Другое направление превращения — это распад, который должен вести к образованию спирта и кетона. Поэтому необходимо было изучить распад гидроперекиси циклогексила в условиях наших опытов и сопоставить скорость образования циклогексанона и циклогексанола.

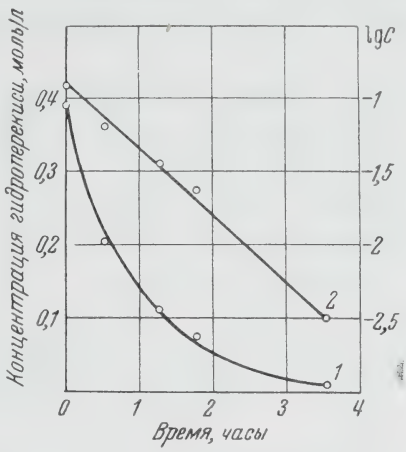


Рис. 18. Кинетическая кривая (*1*) распада гидроперекиси циклогексила (0,39 М) при 135° и 33 атм. и полулогарифмическая анаморфоза (*2*) кинетической прямой

До наших опытов распад гидроперекиси циклогексила в циклогексане изучали Фаркас и Пасагла [11]. Эти авторы проводили опыты в интервале температур 130—150° в стеклянных ампулах, которые после введения реагентов подвергались откачке. При этом было найдено, что гидроперекись распадается мономолекулярно с энергией активации 34 ккал/моль. Для раствора концентрации 0,0252 М получены следующие величины константы скорости реакции $k \cdot 10^3$ мин$^{-1}$: при 150°—1,92; при 140°—0,696 и при 130°—0,143.

При высоких концентрациях авторы отмечали некоторое автоускорение распада. Продукты реакции не исследовались.

В настоящей работе распад гидроперекиси проводился в автоклаве, который для исключения окисления гидроперекиси заполнялся чистым азотом до давления в 33 атм. На рис. 18 изображены кинетическая кривая и полулогарифмическая анаморфоза распада гидроперекиси в 0,39 М растворе при 135°. Как видно, распад протекает мономолекулярно с константой, равной 0,48 час$^{-1}$. В продуктах реакции найдены из карбонильных соединений только циклогексанон, из спиртов — только циклогексанол и очень небольшое количество кислоты невыясненной природы. Баланс по продуктам для 1 мл реакционной смеси получился следующий:

Вещество	Содержание, моль/л
Исходная гидроперекись	0,39
Получено:	
Циклогексанон	0,20
Циклогексанол	0,22
Всего получено продуктов	0,42

Таким образом, при термическом распаде гидроперекиси циклогексанол и циклогексанон образуются в равных количествах.

Был поставлен опыт при 135° для изучения распада гидроперекиси в присутствии циклогексанона. Концентрация гидроперекиси составляла

0,06 М, концентрация циклогексанона — 0,2 М. Кинетическая кривая и полулогарифмическая анаморфоза изображены на рис. 19. В этом случае также наблюдается мономолекулярный закон распада с константой 0,52 час$^{-1}$.

Таким образом, циклогексанон практически не влияет на скорость распада гидроперекиси.

Наконец, следовало установить особенность распада гидроперекиси в условиях среды, создаваемой самой реакцией. С этой целью циклогексан

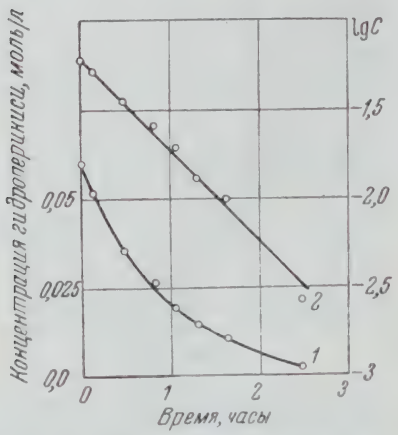


Рис. 19. Кинетическая кривая распада гидроперекиси циклогексила (0,06 М) в присутствии циклогексанона (0,2 М) при 135° и 33 атм. (*1*) и ее полулогарифмическая анаморфоза (*2*)

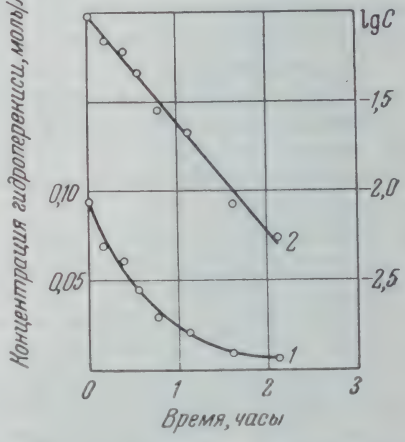


Рис. 20. Кинетическая кривая распада гидроперекиси циклогексила (0,094 М) в условиях реакционной среды (*1*) и ее полулогарифмическая анаморфоза (*2*)

был окислен до содержания гидроперекиси, равного 0,094 моль/л, после чего воздух был заменен азотом и изучен распад гидроперекиси при 135°. Кинетическая кривая и полулогарифмическая анаморфоза показаны на рис. 20. Реакция также мономолекулярна, константа скорости реакции равна 0,6 час$^{-1}$, т. е. мало отличается от величин, полученных ранее, несмотря на значительное изменение состава реакционной среды. Температурная зависимость скорости распада не исследовалась.

Если пересчитать полученную нами величину константы к единицам (мин)$^{-1}$, то получается для распада в чистом циклогексане при 135° значение $k = 8 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$. Эта величина примерно в 20 раз превышает величину константы, даваемую Фаркасом и Пасагла. Причина этого расхождения неясна. Следует лишь отметить, что различия в проведении опытов сводятся к различию материала сосудов, в которых велся распад, и к различной величине давления.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА И ЦИКЛОГЕКСАНОЛА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

Как уже указывалось ранее, современные взгляды на механизм окисления в жидкой фазе исходят из того, что первичными продуктами являются гидроперекиси, дальнейший распад и окисление которых дают все многообразие веществ, образующихся в реакции.

Не вдаваясь в конкретный механизм элементарных реакций, мы будем иметь для окисления циклогексана суммарную следующую схему:

$$C_6H_{12} \xrightarrow{O_2} C_6H_{11}OOH, \qquad (1)$$

$$C_6H_{11}OOH \begin{cases} \xrightarrow{k_1} C_6H_{10}O + H_2O, & (2) \\ \xrightarrow{k_2} C_6H_{11}OH + \left(\frac{1}{2}O_2 \text{ или } H_2O\right), & (3) \end{cases}$$

$$C_6H_{11}OOH \xrightarrow{O_2} \text{другие продукты}. \qquad (4)$$

В этой схеме опущены вторичные реакции продуктов окисления.

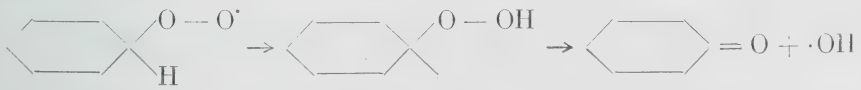
Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, позволяют произвести не только качественную, но и количественную проверку этой схемы. В основу для расчетов возьмем данные опытов, проведенных при 135° и 33 атм. Кинетические кривые для этих опытов изображены на рис. 1.

Выберем три момента времени, для которых будем вести подсчеты: 2 ч., 3 ч. 20 м. и 6 ч. 20 м. Концентрация гидроперекиси циклогексила в этих точках равна 0,014; 0,03 и 0,09 моль/л, соответственно. Общая константа распада гидроперекиси в наших условиях равна 0,6 $час^{-1}$. Распад дает эквимолекулярные количества циклогексанола и циклогексанона.

Следовательно, скорость образования циклогексанона из гидроперекиси по реакции (2) равна 0,0042; 0,009; 0,027 моль/л·час, соответственно, для времен 2 ч., 3 ч. 20 м. и 6 ч. 20 м.

Сопоставим теперь эти цифры с действительно наблюдаемыми скоростями образования циклогексанона в реакции. Скорость образования циклогексанона, определенная из рис. 1, не является истинной, а выражает собой разность истинной скорости образования и скорости дальнейшего окисления циклогексанона. Зная соответствующую константу скорости окисления, легко определить действительную скорость образования циклогексанона. Она оказывается равной 0,098; 0,174; 0,212 моль/л·час для времен 2 ч., 3 ч. 20 м. и 6 ч. 20 м., соответственно. Сравнивая, находим, что путем распада гидроперекиси образуется 4,3; 5,2 и 12,7% циклогексанона для соответствующих моментов времени.

Этот результат однозначно показывает, что существует другой путь образования циклогексанона помимо распада гидроперекиси. Мы считаем, что таким путем в данном случае является распад гидроперекисного радикала по следующей схеме:

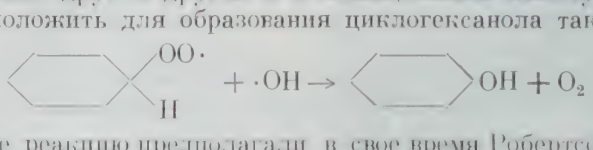


Для газовой фазы возможность образования подобным путем карбонильных соединений была показана в работе А. Б. Налбандяна и Н. В. Фок [12] на примере фотохимического окисления пропана.

Очевидно, что подобным же образом можно сопоставить скорость распада гидроперекиси и скорость образования циклогексанола. Так как мы не знаем, с какой скоростью циклогексанол вступает в реакцию эфирообразования и другие, это сопоставление будет более или менее достоверным лишь для начала реакции. Проводя этот подсчет для того же опыта при 135° (рис. 1) и для времен 2 ч. и 3 ч. 20 м., будем считать, что скорость накопления циклогексанола в этих точках приближенно равна скорости его образования и составляет, соответственно,

0,024 и 0,052 моль/л·час. Концентрация гидроперекиси в этих точках равна 0,014 и 0,03 моль/л, а скорости распада на циклогексанол равны 0,0042 и 0,009 моль/л·час, соответственно. Сравнивая, получаем, что путем распада гидроперекиси образуется в одном случае 17,5% (2 часа), в другом — 17,3% (3 ч. 20 м.) циклогексанола. Следовательно, здесь, так же как и в предыдущем случае, существует, помимо распада гидроперекиси, другой путь образования циклогексанола.

Обращает внимание, однако, следующее обстоятельство. Как показали специальные опыты, в самый начальный момент окисления (5—40 мин. после начала) концентрация циклогексанола значительно меньше, чем гидроперекиси, и, следовательно, он образуется главным образом при ее распаде. Это указывает на специфику начального периода реакции и заставляет искать объяснение факту образования циклогексанола, помимо распада гидроперекиси (что наблюдается в более поздние моменты), именно в тех отличиях начального и последующего периодов окисления, которые эту специфику обусловливают. Наиболее существенное отличие состоит в том, что в периоде развившегося процесса окисления сильно возрастает концентрация свободных радикалов за счет значительного увеличения скорости их образования путем разветвлений цепи. Вследствие этого появляются дополнительные возможности для реакций этих радикалов друг с другом и с насыщенными молекулами. Поэтому можно предположить для образования циклогексанола такой путь:



Подобную же реакцию предполагали в свое время Робертсон и Уотерс [2], чтобы объяснить образование кислорода при распаде гидроперекиси тетралина.

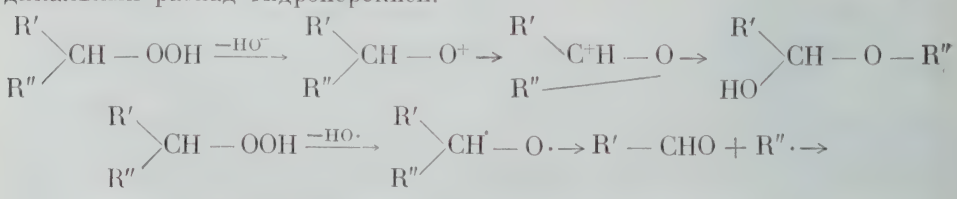
Если концентрация свободных циклогексильных радикалов не слишком мала, то возможен и такой механизм:

$$C_6H_{11}\cdot + HOOC_6H_{11} \rightarrow C_6H_{11}OH + C_6H_{11}O\cdot$$
$$C_6H_{11}O\cdot + HR \rightarrow C_6H_{11}OH + R\cdot$$

Таким образом, для циклогексана одно из основных положений общепринятой схемы окисления углеводородов, состоящее в том, что гидроперекиси являются тем первичным продуктом, через который идет образование всех остальных, не подтверждается. Более того, можно считать, что главным первичным продуктом в данном случае является циклогексанон. Циклогексанол занимает особое положение, так как пути его образования в начале реакции и в последующие моменты, повидимому, различны.

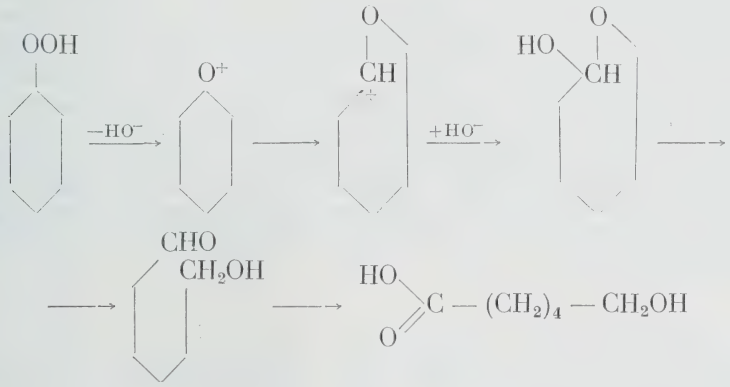
МЕХАНИЗМ РАЗРЫВА СВЯЗИ С—С ПРИ ОКИСЛЕНИИ

По литературным данным, разрыв связи С—С при окислении может осуществляться различными путями. Первый путь — это ионный или радикальный распад гидроперекиси:



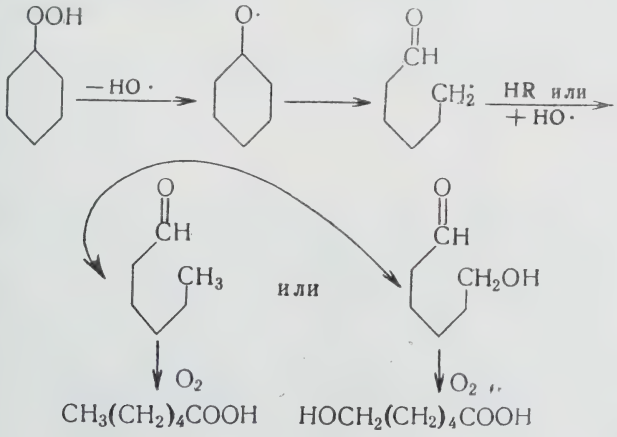
Возможность такого пути была доказана экспериментально. Очевидно, что этот путь осуществляется в достаточной степени лишь тогда, когда окисление идет через гидроперекись. Этому условию удовлетворяет в случае парафинов и нафтенов окисление углеводородов с третичным атомом углерода. Кроме того, этому пути в значительной степени способствуют применение солевых катализаторов и проведение реакции окисления в среде кислот: первые способствуют распаду гидроперекиси с образованием спиртового радикала, вторые — образованию из нее алкоксильного катиона.

В случае окисления циклогексана этот путь осуществляется в весьма незначительной степени. Об этом говорит прежде всего тот факт, что главным продуктом окисления является не гидроперекись, а циклогексанон. Кроме того, это подтверждается составом и других продуктов окисления. Действительно, при ионном распаде гидроперекиси циклогексила образуется ε-оксикапроновый альдегид, который немедленно окисляется до ε-оксикапроновой кислоты, с трудом подвергающейся дальнейшему окислению



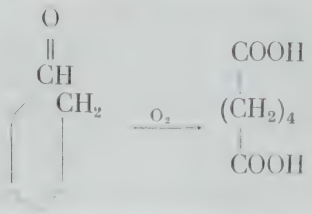
Как известно из литературы [13], эта кислота при окислении циклогексана образуется в весьма небольших количествах. В наших опытах оксикислот обнаружено также крайне незначительное количество.

Радикальный распад гидроперекиси также может вести к образованию или ε-оксикапронового или капронового альдегида и после их окисления — к соответствующим кислотам: ε-оксикапроновой и капроновой.

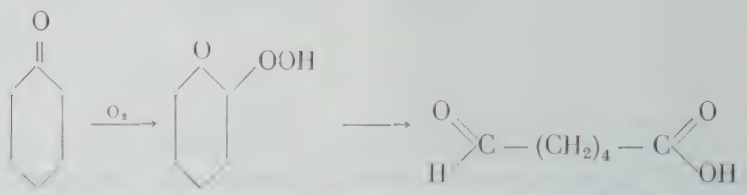


По поводу образования капроновой кислоты при окислении циклогексана в литературе отсутствуют какие-либо указания. В наших опытах эта кислота была обнаружена в количестве около 5% в продуктах верхнего и в таком же количестве — в продуктах нижнего слоя.

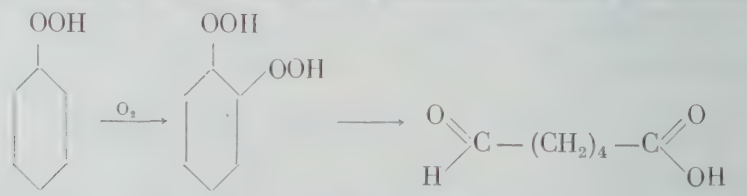
Наряду со стабилизацией радикала капронового альдегида в капроновый или оксикапроновый альдегид возможно его окисление молекулярным кислородом с образованием адипиновой кислоты (промежуточные стадии опущены)



Так как при окислении циклогексана в качестве главного из первичных продуктов окисления образуется циклогексанон, следует признать, что окислительный разрыв кольца через образование двухатомной гидроперекиси, как это можно предположить на основании работ К. И. Иванова и его сотрудников [10], крайне незначителен. Следовательно, разрыв связи С—С идет главным образом через дальнейшее окисление кетона. Возможно, что окисление совершается через образование гидроперекиси кетона, распад которой ведет к полуальдегиду адипиновой кислоты. Такой путь окисления циклогексанона был показан в работе Робертсона и Уотерса [2]



Конечный продукт в этой схеме тот же самый, который получился бы и в схеме с двухатомной гидроперекисью, следовательно, по своему химическому смыслу их можно считать в известной степени аналогичными.



Общность этих схем состоит главным образом в том, что вторая атака кислорода и образование новой функциональной группы направляются в α-положение к уже имеющейся группе, что ведет к разрыву связи С—С, соединяющей углеродные атомы, несущие эти группы.

Выяснив основные направления окисления циклогексана, можно сопоставить общую скорость окисления циклогексана со скоростями образования и окисления отдельных продуктов. Очевидно, что сопоставление будет верным лишь для моментов времени, предшествующих появлению второго слоя, искажающего кинетические кривые циклогексанола и отчасти циклогексанона. Так как нам неизвестна ско-

рость окисления гидроперекиси циклогексила, будем считать ее приближенно равной скорости окисления циклогексанона, что, повидимому, близко к действительности. Кроме того, пренебрежем скоростью окисления и этерификации спирта. Скорость распада гидроперекиси автоматически учитывается скоростями образования циклогексанола и циклогексанона. Результаты подсчета для времени 2 часа после начала окисления при 135° (рис. 1) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Реакция	Скорость реакции по веществу, моль/л·час	Скорость окисления по кислороду, моль/л·час
Образование:		
1) Циклогексанона	0,098	0,098
2) Циклогексанола	0,024	$0{,}012 < v < 0{,}024$ в среднем 0,018
3) Гидроперекиси	0,009	0,009
Дальнейшее окисление:		
1) Циклогексанона (до адипиновой кислоты)	0,0228	0,034
2) Гидроперекиси (до адипиновой кислоты)	0,0027	0,0040
Сумма скоростей реакций по отдельным направлениям		$0{,}1630 \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{час}}$

Общая скорость окисления циклогексана, определенная непосредственно по поглощению кислорода (см. рис. 4), составляет в этой точке 0,19 моль/л·час.

Принимая во внимание сделанные допущения, следует признать это совпадение удовлетворительным. Это говорит о том, что основные направления и скорости образования и дальнейшего окисления отдельных продуктов при окислении циклогексана определены с достаточной степенью точности.

ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

На основании экспериментальных данных, полученных в настоящем исследовании, может быть предложен следующий химический механизм окисления циклогексана:

0) $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}\cdot$

1) $C_6H_{11}^{\cdot} + O_2 \rightarrow C_6H_{11}OO\cdot$

2) $C_6H_{11}OO\cdot \rightarrow C_6H_{10}O + \cdot OH$

3) $C_6H_{11}OO\cdot + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}OOH + C_6H_{11}\cdot$

4) $C_6H_{12} + \cdot OH \rightarrow C_6H_{11}^{\cdot} + H_2O$

5) $C_6H_{11}OOH \rightarrow C_6H_{11}O\cdot + \cdot OH$

6) $C_6H_{11}O\cdot + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}OH + C_6H_{11}\cdot$

7) $C_6H_{10}O + O_2 \rightarrow$ адипиновая кислота $+ n\,C_6H_{11}^{\cdot}$ (n — четное число)

8) $C_6H_{11}OOH \rightarrow C_6H_{10}O + H_2O$

9) $C_6H_{11}O\cdot + C_6H_{11}OO\cdot \rightarrow C_6H_{11}OC_6H_{11} + O_2$

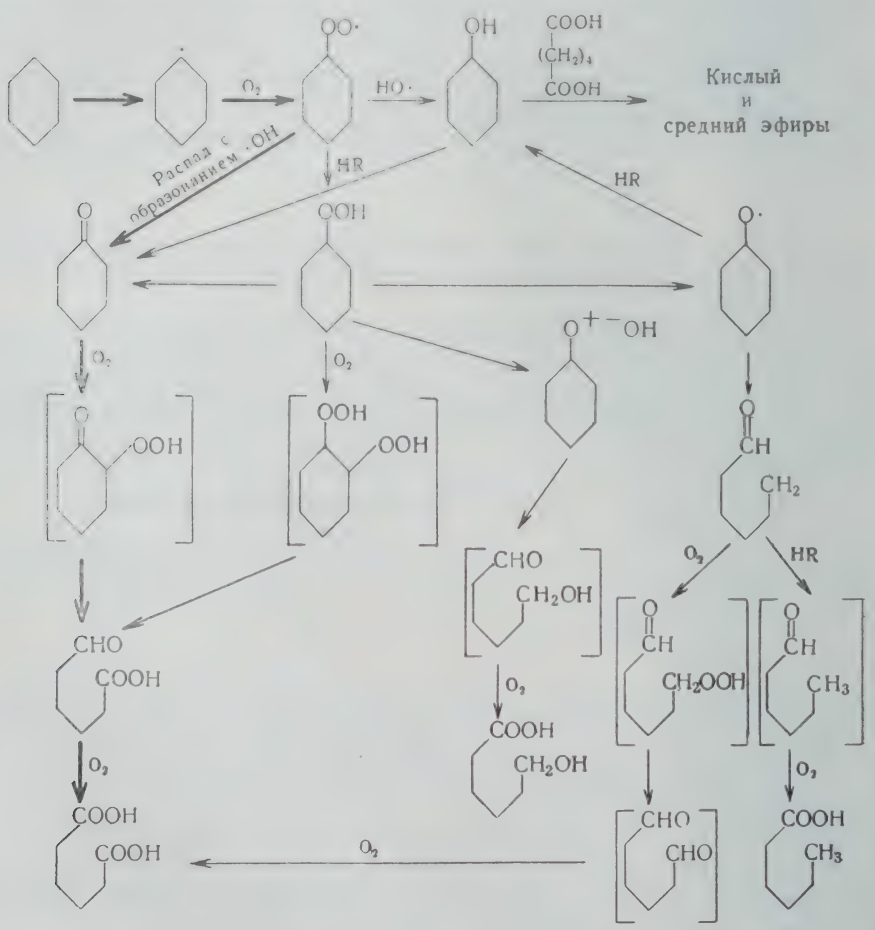
10) $C_6H_{11}OO\cdot + \cdot OH \rightarrow C_6H_{11}OH + O_2$

В основу этой схемы положена общепринятая схема окисления углеводородов в применении к конкретному процессу окисления циклогексана.

Эта схема не исчерпывает, однако, всех возможных реакций, происходящих при окислении: при наличии большого числа радикалов и молекул число элементарных процессов, по которым они могут друг с другом взаимодействовать, чрезвычайно велико. Это относится к любому углеводороду. Поэтому практически невозможно построить исчерпывающую схему реакции. Существенно лишь из всех возможных элементарных процессов выбрать те, которые являются определяющими в кинетике и химизме суммарной реакции.

Результаты такой попытки отражены в суммарной схеме окисления циклогексана, в которой даны главным образом стабильные продукты и опущены второстепенные радикальные стадии.

В квадратных скобках показаны неидентифицированные молекулярные вещества. Жирными стрелками показано главное направление, по которому протекает окисление циклогексана.



ВЫВОДЫ

1. Изучены кинетические закономерности окисления циклогексана при различных температурах и давлениях. Обнаружено, что реакция имеет самоускоряющийся характер. Определена общая энергия активации окисления циклогексана, равная 27,2 ккал/моль, и энергия активации образования гидроперекиси циклогексила, равная 29,0 ккал/моль. Обнаружено оптимальное давление для окисления циклогексана.

2. Обнаружено ускоряющее действие на реакцию окисления циклогексана добавок циклогексанона, гидроперекиси циклогексила и масляного альдегида. Ускоряющее действие связано с явлением химической индукции, при которой окисление добавленных веществ вовлекает в реакцию окисления дополнительные количества углеводорода.

3. Изучение кинетики распада гидроперекиси циклогексила и образования циклогексанона позволило установить, что циклогексанон образуется главным образом в результате непосредственного распада гидроперекисного радикала.

4. Установлено, что адипиновая кислота в основном образуется в результате окисления циклогексанона.

5. Сопоставление скоростей образования и дальнейшего окисления промежуточных продуктов с общей скоростью окисления циклогексана показывает их хорошее совпадение, свидетельствующее о правильности выводов относительно основных промежуточных процессов, имеющих место в этой реакции.

6. На основании данных, полученных в настоящей работе и имеющихся в литературе, предложен химический механизм окисления циклогексана.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Медведев, А. Подъяпольская. Журн. физ. химии, **13**, 719 (1939).
2. A. Robertson, W. A. Waters. J. Chem. Soc., 1574 (1948).
3. J. P. Wibaut, A. Strang. Proc. Koninkl. Nederl. Akad. van Wettenschappen, **54B**, 102, 229 (1951).
4. И. В. Березин, Е. Т. Денисов. ДАН СССР, **97**, № 2 (1954).
5. D. M. Smith, J. Mitchell. Anal. Chem., **22**, 750 (1950).
6. И. В. Березин. ДАН СССР, **99**, № 4 (1954).
7. Wheller. Oil a. Soap, **9**, 89 (1932).
8. Р. Шрайнер, Р. Фьюссон. Систематический качественный анализ органических соединений. ИЛ, 1950.
9. Н. А. Шилов. О сопряженных реакциях окисления. М., 1905.
10. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1949.
11. A. Farkas, E. Pasagla. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3333 (1950).
12. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян. ДАН СССР, **89**, 125 (1953).
13. E. J. du Pont de Nemours and Co. Брит. патент 633354, 12/12, 1949.

В. К. ЦЫСКОВСКИЙ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В УСЛОВИЯХ, ИСКЛЮЧАЮЩИХ НАКАПЛИВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Хорошо известно, что окисление углеводородов в жидкой фазе в условиях некаталитической и каталитической реакций при периодическом осуществлении процесса довольно быстро тормозится.

С течением времени количество углеводородов, вступающих в реакцию окисления, непрерывно и постепенно уменьшается и постепенно приближается к нулю. Такой процесс в случае каталитической реакции окисления представлен кинетической кривой, показанной на рис. 1.

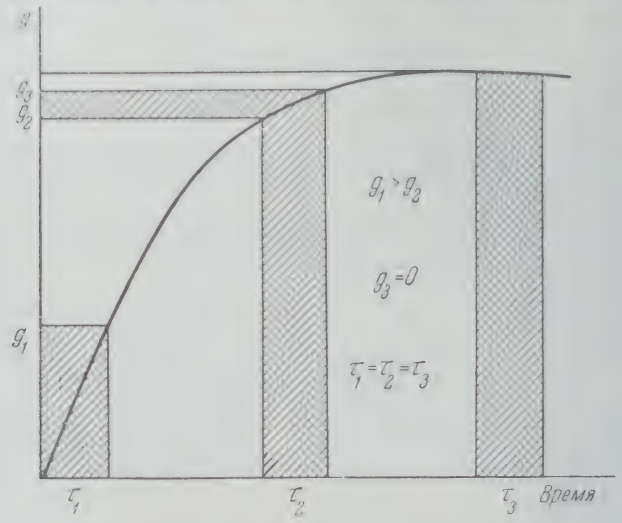


Рис. 1. Кинетическая кривая конверсии нефтяных углеводородов при их периодическом жидкофазном окислении.

g — суммарное количество углеводородов, перешедших в продукты окисления

Указанное явление закономерно при каталитическом окислении любых типов углеводородов. Однако время, необходимое для полного прекращения реакции окисления, оказывается различным. Оно является наибольшим в тех случаях, когда окисляются углеводороды жирного ряда,

и наименьшим при окислении углеводородных смесей, имеющих в своем составе ароматику и смолистые вещества. Неизбежное прекращение цепной реакции по истечении определенного периода времени — весьма характерная особенность периодического процесса окисления углеводородов в жидкой фазе.

Торможение процесса окисления, развивающегося по цепному механизму, как известно [1], может явиться следствием обрыва цепей в присутствии отрицательных катализаторов.

Введение в реакционный сосуд посторонних веществ приводит к обрыву основной цепи и к прекращению реакции вследствие взаимодействия активных центров цепи с молекулами отрицательного катализатора.

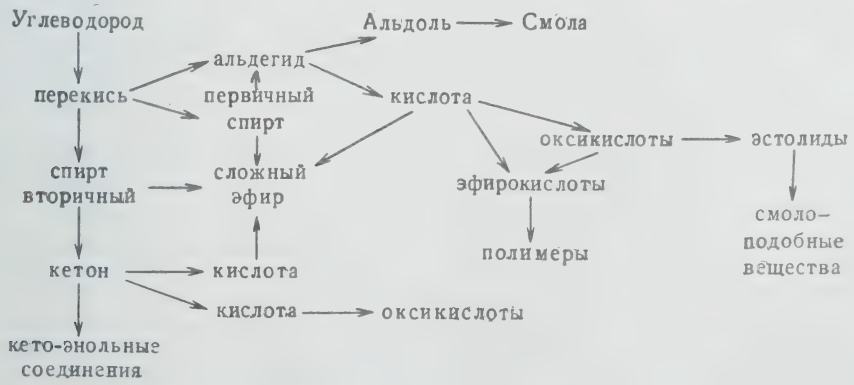
Так как реакционная цепь может охватывать десятки тысяч звеньев, то становится понятным, что обрыв цепи на каком-либо звене, произведенный одной молекулой отрицательного катализатора, влечет за собой гибель не только этого звена, но и всех последующих.

В. С. Варламов [2], например, считает, что сущность обрыва цепной реакции окисления в присутствии отрицательных катализаторов заключается в том, что реакционноспособные радикалы вступают во взаимодействие с молекулой отрицательного катализатора и превращаются в химически неактивный радикал.

Не вдаваясь в критику существующего взгляда на механизм действия отрицательных катализаторов, считаем несомненно доказанным, что они являются первопричиной обрыва реакции. В результате исследования кинетики окисления углеводородов в жидкой фазе Н. И. Черножуков [3] высказал предположение, что отрицательные катализаторы, обрывающие цепную реакцию окисления, возникают в самом процессе.

Постепенное изменение скорости реакции окисления показывает, что отрицательные катализаторы возникают не сразу. Их концентрация возрастает со временем. Причины, вызывающие появление отрицательных катализаторов, как это показал В. К. Цысковский, создаются условиями самого жидкофазного окисления нефтяных углеводородов. Реакция окисления в этом случае начинается и заканчивается в одной среде, в которой непрерывно нарастает концентрация разнообразнейших продуктов окисления. Эти продукты непрерывно меняются под влиянием кислорода и различных вторичных взаимодействий и стадийно переходят в вещества, обладающие новыми химическими свойствами.

Наряду с последующим окислением этих веществ наблюдается их конденсация, полимеризация и этерификация. Суммарный механизм превращения продуктов окисления углеводородов очень условно может быть представлен следующей схемой:



Поскольку отрицательные катализаторы возникают также и в начальном периоде реакции окисления, можно предположить, что они должны быть отнесены к типу смолоподобных продуктов уплотнения альдегидов и кетонов, а далее и других продуктов окисления. Многообразие видов одновременно возникающих и исчезающих кислородсодержащих веществ не позволяет точно определить природу отрицательного катализатора.

Таким образом, сегодня ни у кого не вызывает сомнения факт обрыва реакционных цепей на отрицательных катализаторах, возникающих в самом процессе окисления.

Непрерывное развитие цепной реакции окисления в указанных условиях, т. е. при неизбежном накапливании в зоне реакции веществ, играющих роль отрицательных катализаторов, оказывается, таким образом, невозможным. Именно потому до сих пор не удавалось проследить за развитием цепной реакции в условиях, при которых реагирующая смесь максимально была бы освобождена от отрицательных катализаторов.

Учитывая, что кинетика и химизм такой реакции представляют особый интерес, мы стали искать пути, позволяющие осуществить незатухающий цепной процесс окисления и изучить его особенности.

В основу этих путей были положены наблюдения, проведенные Цернером [4] и позже В. К. Цысковским и Ц. Н. Щегловой [5]. Ими было показано, что если процесс окисления углеводородов в жидкой фазе прервать при достижении сравнительно небольшой глубины превращения, удалить образовавшиеся продукты реакции, а затем снова подвергнуть вторичному окислению углеводородную часть, то при одной и той же суммарной продолжительности реакции средняя ее скорость оказывается более высокой, чем при обычном окислении без промежуточного отбора продуктов реакции.

Промежуточный отбор продуктов реакции исключал возможность дальнейшего превращения кислородсодержащих веществ в другие и тем самым отдалял накопление значительных концентраций отрицательных катализаторов. При этом подавление реакции отрицательными катализаторами наступало позже.

Однако при периодическом отборе продуктов реакции полностью исключить явление торможения ее не удавалось. Для того чтобы добиться полного исключения возможности накапливания отрицательных катализаторов, нужно было организовать процесс так, чтобы отбор промежуточных продуктов окисления осуществлялся на определенной стадии их образования и притом непрерывно.

Практические способы непрерывного извлечения промежуточных продуктов реакции были предложены Генкель [6] и Пардун [7]. Однако использование этого приема окисления в условиях, при которых исключается стадийный переход одного типа вещества в другие, долгое время было невозможно.

Причина заключалась в том, что к катализатору подходили как к системе, которая должна находиться в зоне реакции окисления в течение всего времени ее развития.

При непрерывном выведении продуктов реакции из жидкой фазы казалось невозможным качественное и количественное сохранение катализатора.

Исследования В. К. Цысковского и Н. А. Киселевой [8], а также Н. М. Эмануэля и З. К. Майзус [9] позволили опровергнуть взгляд на обязательность нахождения катализатора в течение всего времени реак-

ции окисления углеводородов. Ими было показано, что катализатор как таковой нужен лишь для начального зарождения промежуточного продукта, дающего начало цепям окисления.

После возникновения цепной реакции катализатор, по крайней мере в случае жидкофазного окисления, может быть изъят из реагирующей смеси без ущерба для ее дальнейшего развития. Эти опыты, впервые показав, таким образом, истинную роль катализатора, послужили стимулом к изучению цепной реакции окисления в условиях, исключающих накапливание отрицательных катализаторов в жидкой углеводородной среде.

На рис. 2 показана принципиальная схема процесса с непрерывным отбором образующихся продуктов реакции, предложенная указанными выше авторами и взятая за основу для проведения нашей работы.

Существо ее заключается в следующем. Окисление углеводородов производится, как и в обычном процессе, в жидкой фазе. Но при накоплении продуктов реакции определенного типа оксидат (углеводороды и продукты реакции) с определенной скоростью выводят из сферы окисления и контактируют его непрерывно с соответствующим реагентом. При этом реагент избирательно извлекает лишь продукты окисления. Углеводороды, не вступившие в реакцию, снова непрерывно вводят в зону окисления.

Убыль углеводородов, за счет окисления, компенсируется введением в зону реакции эквивалентного количества свежего сырья. В таком процессе переход одного типа кислородсодержащего вещества в другой определяется главным образом временем пребывания углеводородов в жидкой фазе, т. е. в зоне окисления, и поэтому по желанию может произвольно регулироваться.

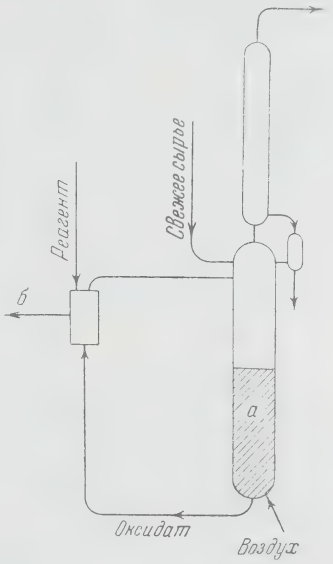


Рис. 2. Принципиальная схема процесса окисления нефтяных углеводородов в жидкой фазе с непрерывным отбором продуктов реакции.

а — масса углеводородов в жидкой фазе; $m = \text{const}$; *б* — продукты реакции, извлеченные реагентом

Например, при времени пребывания углеводорода в жидкой фазе τ последний может окислиться главным образом до перекиси; с увеличением τ до τ_1 реакция окисления данного углеводорода приводит уже к образованию заметных количеств альдегида или спирта, и т. д.

Поэтому при таком способе окисления глубокий стадийный переход продуктов реакции, как это наблюдается в обычном периодическом процессе, совершенно невозможен. Подбором соответствующих реагентов удается извлекать как продукты основной, так и побочных реакций, например полимеры альдегидов или сложные эфиры, образовавшиеся при этерификации карбоновых кислот соответствующими высшими спиртами, и т. д. Вероятность накапливания ингибиторов окисления, обрывающих цепной процесс, таким образом, почти исключена.

Предложенные Генкель и Пардун схемы страдали множеством существенных недостатков и без предварительной доработки не могли быть осуществлены на практике. Это обстоятельство заставило В. К. Цысковского, С. Г. Солтана, С. М. Мещанинова, Ц. Н. Щеглову провести работу по созданию принципиально новой в технологическом отношении

схемы и на ее основе создать пилотные, камеральную и полузаводскую установки. Опыты на пилотных установках производились в течение ряда лет, причем изучалось окисление разнообразных углеводородных смесей (твердые парафиновые углеводороды, узкие фракции ИЕКТ, керосиновые фракции и т. п.).

Реакция окисления данных смесей прекращалась на стадии получения простейших карбоновых кислот. Извлечение кислых продуктов реакции проводилось при помощи щелочного раствора.

Температура и время реакции варьировались в широких пределах. Длительность эксперимента колебалась от 10 до 240 час.

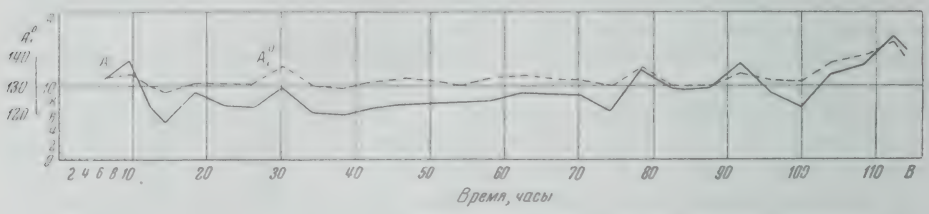


Рис. 3. Окисление синтингача при непрерывном отборе жирных кислот.

A — выход жирных кислот в % к массе углеводородов в жидкой фазе; $A°_1$ — температура процесса средняя в момент отбора проб

На опытных установках было проведено много сотен опытных пробегов, в результате которых удалось установить существование принципиального отличия в кинетике и химизме цепной реакции окисления, развивающейся в условиях, исключающих накапливание отрицательных катализаторов.

В излагаемом материале в сжатой форме сообщаются лишь основные моменты этого нового и интересного явления.

Прежде всего, применяя отличающийся от существующего технологический прием окисления углеводородов, нам удалось впервые убедиться в том, что реакция окисления протекает с неизменяемой во времени скоростью.

Подвергая непрерывному окислению синтингач (смесь углеводородов нормального и изостроения жирного ряда от C_{12} до C_{36}) при 130° в течение 120 час., мы зарегистрировали постоянство выхода жирных кислот, являющегося в данном случае критерием скорости реакции.

Некоторые колебания в величинах выхода жирных кислот, как это видно из рис. 3, находятся в связи с температурой опыта, которая менялась в пределах ±8° (процесс осуществлялся при ручной регулировке температуры).

На том отрезке времени, где температура практически оставалась неизменной (40—70 час.), величины скорости реакции наблюдались также постоянными.

В целом наличие функциональной связи между температурой и скоростью реакции легко устанавливается при сличении характера кривых A и $A°_1$. При окислении того же синтингача в тех же условиях, но без промежуточного отбора продуктов реакции, удалось наблюдать типичную для данного процесса кинетическую картину (рис. 4). Как и следовало ожидать, выход высших жирных кислот с увеличением продолжительности реакции непрерывно снижался.

При непрерывном окислении твердого грозненского белого парафина при том же температурном режиме и в тех же условиях, но в течение

более длительного времени (240 час.), скорость реакции окисления также сохранялась неизменной. Об этом очень наглядно свидетельствуют кислотные и гидроксильные числа проб, отобранных из зоны реакции в различное время (см. табл. 1).

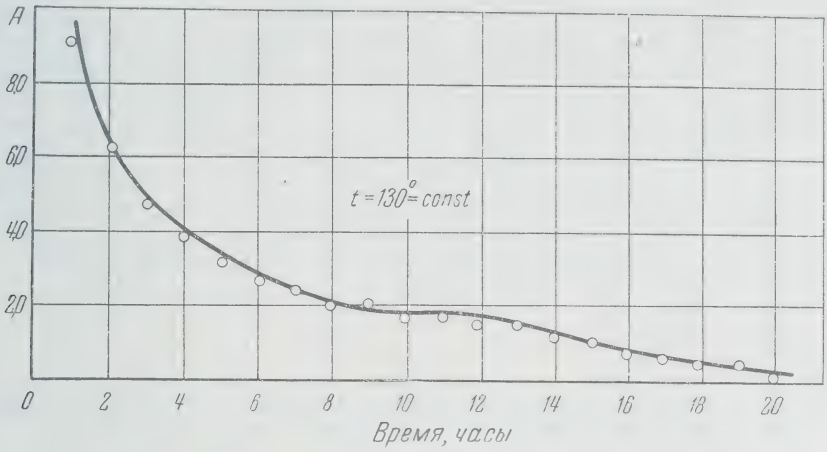


Рис. 4. Выход жирных кислот при периодическом окислении синтингача в жидкой фазе.

A — выход жирных кислот в вес.% к весу углеводородов в жидкой фазе

Таблица 1

Характеристика оксидата при окислении белого грозненского парафина

Время от начала опыта, часы	Характеристика оксидата		
	Кислотное число *a*	Гидроксильное число *b*	$\frac{b}{a}$
10	2,41	13,69	5,64
40	2,78	14,43	5,2
55	2,64	13,83	5,24
73	2,27	15,48	6,82
98	2,4	14,35	5,97
103	2,3	15,15	6,57
144	2,72	13,59	4,94
152	2,76	13,35	4,92
220	2,70	13,16	4,89

Примечание. Время пребывания углеводородов в зоне реакции не сохранялось строго постоянным, что и отразилось на величине кислотных и гидроксильных чисел.

Следовательно, непрерывное удаление продуктов окисления из зоны реакции позволяет независимо от времени наблюдать процесс, развивающийся с постоянной скоростью. Это свидетельствует о том, что в отсутствие отрицательных катализаторов кинетика реакции окисления приоб-

ретает совершенно иной характер, несмотря на то, что она попрежнему развивается в жидкой фазе. Таким образом, возможность осуществления непрерывной реакции окисления нефтяных углеводородов в жидкой фазе следует считать несомненно доказанной.

Проведенные опыты являются также неоспоримым доказательством справедливости точки зрения В. К. Цысковского и Н. М. Эмануэля на роль катализатора. Если на примере периодического окисления углеводородов в жидкой или газовой фазе еще было можно в какой-то мере сомневаться, что катализатор является лишь инициатором цепной реакции, то в данном случае это его свойство проявляется особенно ярко.

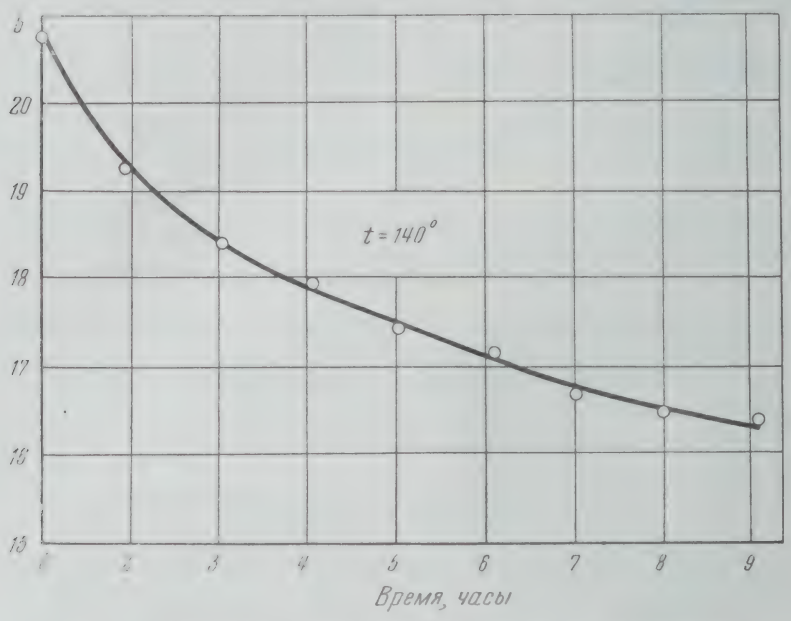


Рис. 5. Изменение состава жирных кислот в зависимости от времени окисления парафина.

Б — среднее количество углеродных атомов в молекуле жирных кислот

Действительно, при непрерывном отборе промежуточных продуктов реакции катализатор может присутствовать лишь в начальный момент. Попытки обнаружить хотя бы следы катализатора в зоне реакции окисления, спустя некоторый период времени, не увенчались успехом.

Наблюдаемое нами явление постоянства скорости реакции окисления в условиях, исключающих образование отрицательных катализаторов, представляет собой лишнее доказательство справедливости цепной теории в ее приложении к окислению углеводородов, сформулированной Н. Н. Семеновым [10].

Наши исследования показали, что осуществление окисления углеводородов принципиально новыми приемами, меняя кинетику реакции, изменяет также и ее химизм. Если реакция окисления протекает в жидкой фазе, без отвода промежуточных продуктов, состав и свойства этих продуктов непрерывно изменяются с увеличением ее продолжительности.

На рис. 5 показано, как изменяется состав жирных кислот при периодическом окислении твердых парафиновых углеводородов. Легко заме-

тить, как непрерывно снижается концентрация углеродных атомов в составе молекулы жирных кислот с увеличением глубины реакции окисления. В начале реакции величина молекулы отмечается наибольшей, но в дальнейшем последняя непрерывно уменьшается. Это явление вполне закономерно для данного процесса и не зависит от того, окисляется ли смесь углеводородов или какой-либо углеводород, входящий в ее состав. Поэтому, как правило, средний молекулярный вес продуктов реакции, в частности карбоновых кислот, всегда оказывается значительно меньше среднего молекулярного веса исходных углеводородов, взятых на окисление.

Диаметрально противоположное наблюдение удалось сделать при окислении парафина, проведенного в тех же условиях, но при непрерывном отборе промежуточных продуктов реакции. В данном случае, как это показано в табл. 2, время реакции уже не оказывает преимущественного влияния на состав полученных жирных кислот. Изменение в их составе наблюдается лишь там, где наблюдалось отклонение в температуре опыта.

Таблица 2

Продолжительность реакции окисления парафина с непрерывным отбором промежуточных продуктов и состав жирных кислот

Время от начала опыта, часы	Температура в момент отбора пробы, °С	Весовое содержание фракций в составе кислот, %		Характеристика кислот	
		до C_{12}	до C_{18}	кислотное число	мол. вес
40	138	10,5	42,3	176,6	317,0
73	130	10,5	35,0	171,7	326,0
103	130	11,0	36,0	174,5	320,1
144	130	10,6	37,5	178,2	313,0
204	130	11,0	37,3	172,2	324,0

Глубокие изменения в составе продуктов окисления в обычном процессе, как известно, определяются длительностью времени пребывания их в зоне реакции. В новых условиях между временем, в течение которого осуществляется контакт углеводородов с кислородом, и общей продолжительностью процесса нет никакой связи.

Время реакции окисления, как говорилось выше (определяемое временем, в течение которого углеводороды находятся в контакте с кислородом воздуха) может колебаться в сравнительно небольших пределах и измеряться уже не часами, а минутами.

Это, а также равновесие в составе смеси углеводородов, которое устанавливается через известный промежуток времени, и непрерывный вывод образовавшихся жирных кислот из сферы реакции и определяют постоянство состава последних, которое наблюдается в новом процессе.

Сокращение времени контакта углеводородов с кислородом воздуха не могло отразиться на химизме реакции окисления. Если постепенно уменьшать время пребывания углеводородов в жидкой фазе, т. е. в зоне реакции, и изучать при этом состав получаемых жирных кислот, нетрудно заметить, что средняя величина молекулы последних будет возрастать (табл. 3).

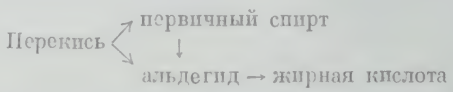
Таблица 3

Влияние времени контакта на характер окисления различных смесей парафиновых углеводородов

Тип углеводородной смеси, взятой для окисления	Эмпирическая формула углеводородной смеси	Эмпирическая формула жирных кислот при времени контакта, мин.			
		5	10	20	30
Грозненский белый парафин	$C_{24}H_{50}$	—	$C_{22,7}H_{45,1}O_{2,2}$	—	$C_{19,5}H_{39}O_{2,5}$
Фракция НЖТ 230—325°	$C_{15}H_{32}$	$C_{13,3}H_{26,4}O_{2,1}$	—	$C_{10,3}H_{20,6}O_{2,3}$	—

При известном значении этого времени, независимо от типа окисляемой смеси углеводородов, среднее число углеродных атомов в молекуле получаемых жирных кислот стремится приблизиться к числу атомов углерода в составе исходных углеводородов. Анализ пробы, взятый из жидкой фазы в процессе окисления, протекающем при минимальном времени контакта, показал, что в составе жирных спиртов, заключающихся в ней, преобладают высокомолекулярные первичные спирты.

Все это могло происходить лишь в случае, если кислород окисляет крайний углеродный атом парафиновой цепочки. Следовательно, чем меньше время контакта кислорода с окисленным углеводородом и чем быстрее выводятся жирные кислоты из зоны реакции, тем вероятнее образование промежуточных продуктов реакции по схеме



До сих пор существовало мнение, что окисление углеводородной цепи начинается не в крайнем, а на одном из средних ее звеньев. Такой точки зрения придерживаются К. П. Иванов [11], А. Ф. Добрянский [12], В. С. Варламов [13] и др.

Правда, А. Ф. Добрянский допускает мысль, что действие кислорода может быть направлено к различным атомам углерода в цепи. Образование же кислот с 12—15 атомами углерода, по его мнению, показывает, что основное направление действия кислорода — середина цепи.

Такое рассуждение основано на анализе конечных продуктов реакции, развивающейся в течение длительного времени. Известно, например, что многими исследователями найдены в составе окисленного парафина вторичные спирты и карбонильные соединения, имеющие кетонную группу [14]. Кроме того, при окислении парафина, в обычных условиях периодического процесса, средняя величина молекулы полученных жирных кислот оказывается почти в два раза меньшей молекулы исходного сырья.

На этих основаниях и сделан вывод о том, что углеводородная цепочка окисляется кислородом где-то посередине.

Этот вывод, однако, не соответствует имеющимся фактам. Наличие вторичных спиртов и кетонов, как это было показано В. К. Цысковским

[15], является лишь результатом их химической стойкости, тогда как первичные спирты, свидетельствующие о том, что реакция окисления развивается и в другом направлении, окисляются с чрезвычайно большими скоростями и поэтому в конце реакции не обнаруживаются в составе оксидатов. Их наличие, как это показал С. С. Наметкин [16], обнаруживается лишь в летучей части, что является доказательством сказанного выше. Далее, если обратиться снова к рис. 5, можно заметить, что при периодическом окислении углеводородов в начале реакции молекулярный вес кислот оказывается максимальным.

Это также указывает на возможность существования не одного основного, а многих направлений действия кислорода. Если время контакта парафиновых углеводородов очень мало, а продукты реакции немедленно ограждаются от последующей оксидации (как это имело место в опытах Сципиони и Теневой, при периодическом окислении парафина в спирты), наблюдается преимущественное образование первичных, а не вторичных спиртов.

В данном случае образование первичных спиртов возможно лишь при условии присоединения кислорода где-то у крайнего углеродного атома.

Таким образом, имеющаяся сумма сведений, накопленных в обычном процессе, не расходится с наблюдениями и выводами, сделанными нами при изучении реакции окисления, развивающейся в условиях непрерывного отбора продуктов реакции.

Изложенное лишний раз говорит о том, что выводы о кинетике реакции окисления углеводородов и ее химизме могут быть сделаны лишь для данных конкретных условий, в которых она развивается.

Всякое отступление от этих условий, переход к новым приемам окисления, как мы видим, неизбежно приведет к совершенно новым и порою неожиданным результатам.

Основные выводы из изложенного следующие:

1. При непрерывном отборе промежуточных продуктов окисления углеводородов создаются условия, исключающие накопление отрицательных катализаторов.

2. Отсутствие возникающих в процессе окисления отрицательных катализаторов впервые позволило осуществить непрерывную цепную реакцию с постоянной скоростью, независимо от общей продолжительности реакции окисления.

3. Установлено, что катализатор является лишь инициатором реакции окисления и не участвует в ее дальнейшем развитии.

4. Скорость реакции окисления и ее направление определяются в момент контакта углеводородов с катализаторами и в дальнейшем не изменяются.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Christiansen. J. Physiol. Chem., 28, 145 (1924).
2. В. С. Варламов и др. Глубокое окисление углеводородов нефти. Сб. ВНИИЖ, 1952.
3. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел. М., Гостоптехиздат, 1947.
4. Zerner. Chem. Ztg., 27 (1930).
5. В. К. Цысковский, Ц. Н. Щеглова. Журн. прикл. химии, № 10 (1951).
6. Генкель. Франц. пат. 817862, 1937.
7. Пардун. Нем. пат. 714489, 1941.
8. В. К. Цысковский, Н. А. Киселева. Журн. прикл. химии, № 6 (1951).

9. Н. М. Эмануэль, З. К. Майзус. ДАН СССР, 87, № 3 (1952).
10. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. М., Госхимтехиздат, 1934.
11. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская. ДАН СССР, 22, 903 (1950).
12. А. Ф. Добрянский. Геохимия нефти. М., Гостоптехиздат. 1948.
13. В. С. Варламов. Окисление нефтяных углеводородов. М., Пищепромиздат. 1937.
14. Н. К. Маньковская, Т. В. Тютюников. Маслобойно-жировая промышленность, № 5 (1952).
15. В. К. Цысковский. Маслобойно-жировая промышленность, № 6 (1953).
16. С. С. Наметкин. Химия нефти. М., Гостоптехиздат, 1939.

Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Д. С. КОРОТКИНА,
Г. А. ПАРФЕНОВА, Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ
и Е. Б. МИЛОВСКАЯ

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ЦЕПНЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Среди реакций, приводящих к ингибированию процесса полимеризации, а также других цепных процессов, протекающих через стадию образования свободных радикалов, можно различать несколько типов:

а) Обрыв в результате окислительно-восстановительных превращений, приводящих к переходу свободного радикала в ион. Реакции этого типа характерны, в частности, для гидроксильных и ацильных радикалов, способных к взаимодействию с закисными ионами металлов переменной валентности по уравнениям

$$HO\cdot + Me^{n} \rightarrow HO^{-} + Me^{n+1} \qquad (1а)$$

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O\cdot\end{matrix} + Me^{n} \rightarrow R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O^{-}\end{matrix} + Me^{n+1} \qquad (1б)$$

б) Рекомбинационный механизм обрыва, возникающий за счет введения в систему устойчивых радикалов, не обладающих способностью к развитию реакционной цепи, что приводит к выводу активных радикалов из сферы реакции. Типичными примерами таких радикалов являются окись азота и трифенилметил

$$R\cdot + \cdot NO \rightarrow RNO \qquad (2)$$

в) Обрыв в результате реакции передачи цепи, приводящей к образованию нового радикала, обладающего гораздо меньшей активностью, чем исходный

$$R\cdot + AH \rightarrow RH + A\cdot; \qquad (3а)$$

$$R\cdot + A-A \rightarrow RA + A\cdot; \qquad (3б)$$

$$R\cdot + M \rightarrow RM\cdot \qquad (3в)$$

$$(R\cdot \geqslant A\cdot \text{ и } RM\cdot)$$

Этот механизм ингибирования наиболее распространен и может быть проиллюстрирован большим числом примеров. Реакция (3а) может протекать с разрывом связи C — H (например, в циклопентадиене, в трифенилметане); с разрывом связи S — H (в меркаптанах); примером подобных

же реагентов, в которых разрываются связи O — H, до последнего времени считали полифенолы, а для связи N — H — ароматические амины.

Реакция (3б) типична для ди- и полисульфидов (разрыв связи S — S), а также для соединений с ослабленной связью C — C, например для гексафенилэтана, и в других случаях, когда разрыв связи C — C сопровождается образованием свободных радикалов малой активности [1].

Реакция (3в) характерна для многих случаев ингибирующего действия мономеров при сополимеризации.

Настоящее исследование посвящено изучению механизма ингибирующего действия различных соединений на цепные радикальные процессы.

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Со времени исследований Муро и Дюфресса [2] известно, что соединения, относящиеся к классам полифенолов и ароматических аминов, представляют собой наиболее эффективные стабилизаторы легко окисляющихся и полимеризующихся веществ. Гидрохинон, пирогаллол, фенил-β-нафтиламин (неозон Д), дифенил-п-фенилендиамин и другие находят широкое применение в качестве стабилизаторов различных непредельных соединений. Те же и родственные им соединения с успехом применяются для ингибирования полимеризационных процессов. Смысл ингибирующего действия полифенолов и ароматических аминов принято объяснять их непосредственным взаимодействием с перекисями, гидроперекисями или с первичными активными центрами (свободными радикалами). Такой точки зрения придерживаются Мотерс [3] и другие авторы. Ошибочность подобного представления следует из результатов настоящего исследования.

Реакции между начальным активным центром (R·) или растущей полимерной цепью и ингибитором определяются не только природой ингибитора, но и активностью свободных радикалов, участвующих в развитии процесса. В связи с этим нами были применены для инициирования полимеризации инициаторы, распадающиеся с образованием радикалов различной активности. В качестве мономеров, образующих при полимеризации полимерные радикалы различной активности, были изучены: стирол, изопрен, хлоропрен, метилметакрилат, винилацетат и аллилацетат. Наименее активные полимерные радикалы образуются при полимеризации первых трех мономеров, наиболее активные — при полимеризации последних двух мономеров.

В противоположность общепринятым представлениям о полифенолах и вторичных ароматических аминах как о весьма эффективных ингибиторах процесса полимеризации нами показано, что в условиях полного отсутствия кислорода эти соединения не вызывают появления индукционного периода. Отсутствие индукционного периода при проведении полимеризации в атмосфере азота установлено на примере ряда представителей указанных выше классов соединений как для случая термической полимеризации стирола, так и для процесса инициированной полимеризации различных мономеров. Так, действие гидрохинона, пирокатехина и монометилового эфира гидрохинона на кинетику термической полимеризации стирола сказывается только в некотором уменьшении скорости процесса, что проявляется в наибольшей степени для гидрохинона, совершенно не наблюдается для его диметилового эфира и почти не отмечается для различных ароматических аминов (рис. 1).

Данные, полученные при изучении кинетики полимеризации стирола в атмосфере азота в присутствии перекиси бензоила, гидроперекиси изо-

пропилбензола, динитрила азоизомасляной кислоты и диазоаминобензола, показывают, что, независимо от природы инициатора, гидрохинон и дифениламин практически не оказывают влияния на скорость полимеризации (рис. 2).

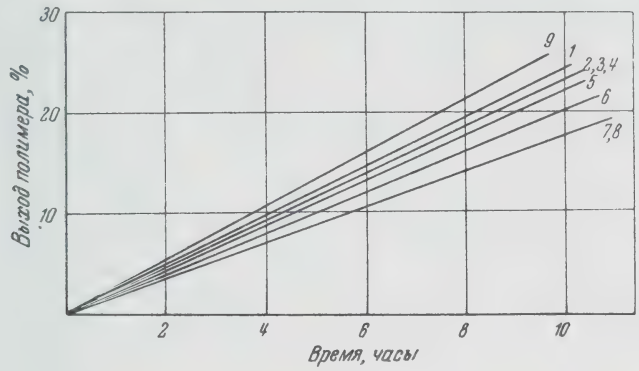


Рис. 1. Кинетика термической полимеризации стирола в присутствии ароматических аминов, полифенолов и их эфиров при 100° в среде азота.

1 — без ингибитора; *2* — пирокатехин 0,009% (мол.); *3* — дифениламин 0,1% (мол.); *4* — п-фенилендиамин 0,1% (мол.); *5* — неозон Д 0,1% (мол.); *6* — монометиловый эфир гидрохинона 0,09% (мол.); *7* — аминоазобензол 0,1% (мол.); *8* — гидрохинон 0,09% (мол.); *9* — диметиловый эфир гидрохинона 0,45% (мол.)

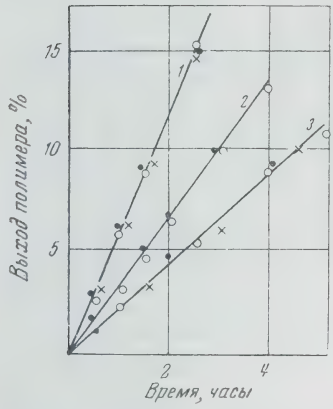


Рис. 2. Кинетика инициированной полимеризации стирола в присутствии гидрохинона и дифениламина в среде азота.

Мол. соотн. $\frac{\text{ингиб.}}{\text{иниц.}} = 0{,}5$.

1 — динитрил азоизомасляной кислоты 70°; *2* — перекись бензоила, 70°; *3* — диазоаминобензол, 100°; • — без ингибитора, ○ — гидрохинон; × — дифениламин

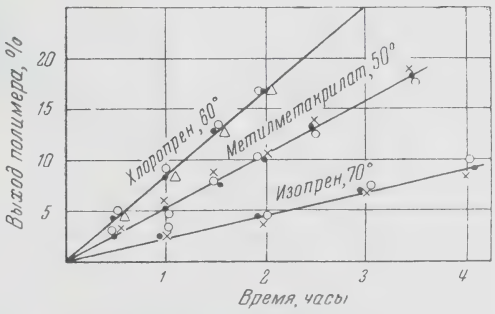


Рис. 3. Кинетика полимеризации различных мономеров под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты в присутствии ингибиторов в атмосфере азота.

Мол. соотн. $\frac{\text{ингиб.}}{\text{иниц.}} =$ *1* — 0,5; *2* — 2,0; *3* — 0,5.

Концентрация инициатора: *1* — 0,059 моль/л; *2* — 0,006 мол/л; *3* — 0,0295 моль/л.; • — без ингибитора; ○ — гидрохинон; × — дифениламин; △ — неозон D

При полимеризации изопрена и хлоропрена, мономерные радикалы которых приближаются по своей активности к стирольному радикалу, полифенолы и ароматические амины также не оказывают влияния на кинетику процесса. То же наблюдается и для метилметакрилата, в случае

которого концентрация ингибиторов была существенно повышена (рис. 3).

В то же время при полимеризации аллил- и винилацетатов, образующих наиболее активные полимерные радикалы, гидрохинон и амины

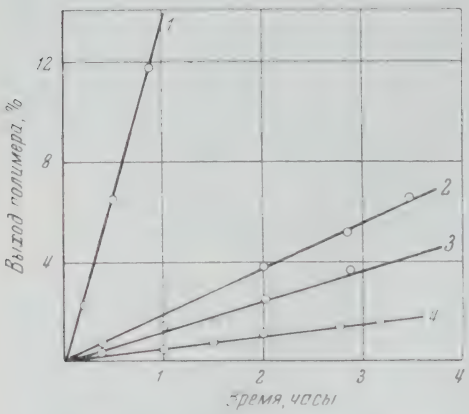


Рис. 4. Кинетика полимеризации винилацетата при 50° под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты в присутствии ингибиторов в атмосфере азота.

Концентрация инициатора 0,006 моль/л. 1—без ингибитора; 2—гидрохинон 0,003 моль/л, 3 — неозон D 0,007 моль/л; 4 — неозон D 0,011 моль/л

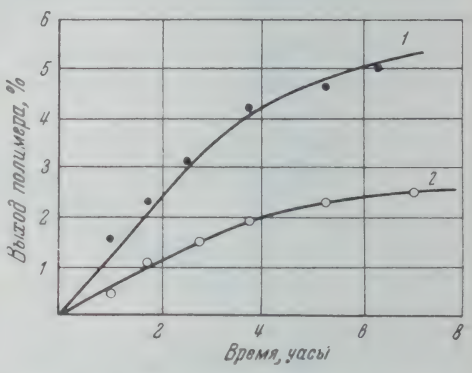


Рис. 5. Полимеризация аллилацетата при 80° под действием динитрила азоизомасляной кислоты в присутствии гидрохинона в среде азота.

Мол. соотн. $\frac{\text{ингиб.}}{\text{иниц.}} = 0{,}5$. ● —без ингибитора; ○—с гидрохиноном

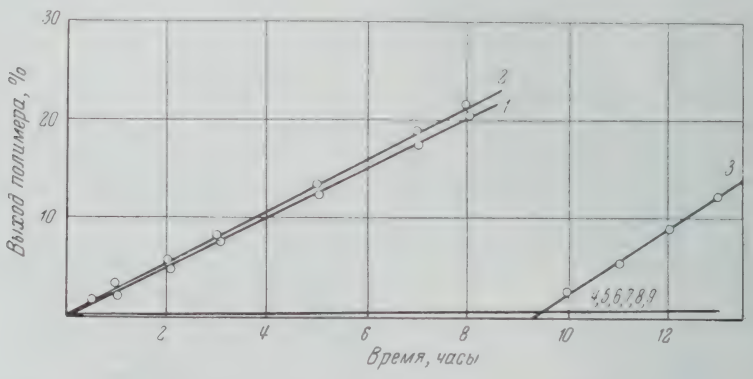


Рис. 6. Кинетика полимеризации стирола при 100° в присутствии полифенолов ароматических аминов и воздуха.

1 — без ингибитора; 2 — диметиловый эфир гидрохинона 0,45% (мол.); 3 — дифениламины 0,1% (мол.); 4 — гидрохинон 0,47% (мол.); 5 — пирокатехин 0,1% (мол.); 6 — парафенилендиамины 0,1% (мол.); 7 — фенил-β-нафтиламин 0,47% (мол.); 8 — аминоазобензол 0,1% (мол.); 9 — монометиловый эфир гидрохинона 0,1% (мол.)

оказывают заметное ингибирующее действие, которое проявляется в резком снижении скорости процесса. Однако даже в случае этих мономеров индукционный период отсутствует (рис. 4, 5).

Отсюда следует, что отсутствие ингибирующего действия полифенолов и вторичных ароматических аминов на процессы термической и инициированной полимеризации различных веществ в отсутствие кислорода имеет общий характер. В соответствии с этими данными находится то, что

гидрохинон не подвергается заметным изменениям в процессе распада динитрила азоизомасляной кислоты, т. е. не взаимодействует с диметилцианометильными свободными радикалами. Только в случае весьма актив-

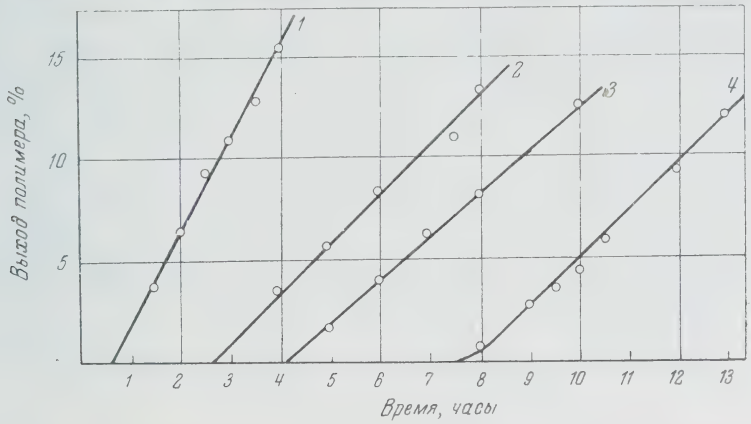


Рис. 7. Полимеризация стирола в присутствии различных инициаторов и гидрохинона в среде воздуха. Инициатор 0,0050 моль/л. Гидрохинон 0,0025 моль/л.

1 — динитрил азоизомасляной кислоты, 70°; *2* — гидроперекись изопропилбензола, 80°; *3* — перекись бензоила, 70°; *4* — диазоаминобензол, 100°

ных полимерных радикалов наблюдается существенный ингибирующий эффект, но и здесь он не связан с появлением индукционного периода.

Совершенно иной характер приобретает влияние тех же соединений при проведении процесса полимеризации в присутствии воздуха. Независимо от природы инициатора и мономера полифенолы и ароматические амины вызывают возникновение длительного индукционного периода, чему сопутствует появление более или менее глубокой окраски раствора (рис. 6—8).

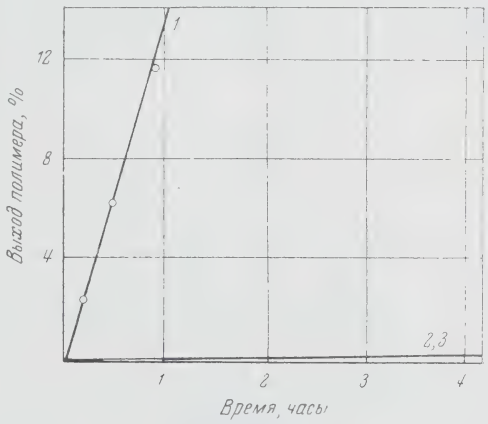


Рис. 8. Кинетика полимеризации винилацетата при 50° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, ингибиторов и воздуха.

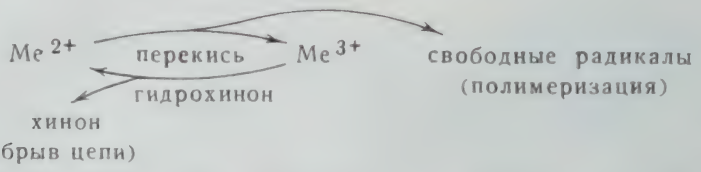
Концентрация инициатора 0,006 моль/л.
1 — без ингибитора; *2* — гидрохинон 0,003 моль/л; *3* — неозон D 0,007 моль/л.

Приведенные факты указывают на наличие определенной связи между ингибирующим действием полифенолов и ароматических аминов и их способностью переходить в окисленные формы, обладающие хиноидным строением. Характерно, что диметиловый эфир гидрохинона, не способный к окислению в данных условиях, не влияет на процесс полимеризации ни в отсутствие, ни в присутствии кислорода.

Акт окисления полифенолов и вторичных ароматических аминов происходит под влиянием первичных неустойчивых продуктов, образующихся при взаимодействии кислорода с мономером, которые, как показал А. Н. Бах, обладают значительно более сильными окислительными свой-

ствами, чем готовые перекиси. Это заключение следует из отсутствия влияния полифенолов и аминов на кинетику полимеризации в гомогенной среде (в отсутствие воды), инициированную перекисью бензоила и гидроперекисью изопропилбензола. Последнее свидетельствует о неспособности готовых перекисей, в условиях проведения процессов полимеризации, к окислению указанных соединений в хиноидные производные. Это положение было подтверждено нами прямыми опытами, показавшими, что гидрохинон в растворе стирола окисляется в присутствии кислорода в хинон, но не окисляется под влиянием готовых перекисей при температуре 70—80°. Ингибирующий эффект непосредственно не связан с наличием кислорода, так как замена кислорода другим окисляющим агентом, способным переводить гидрохинон в хинон, вызывает аналогичное действие. В качестве таких окислителей были применены нафтенаты окисного железа, марганца и меди, которые легко окисляют гидрохинон в углеводородном растворе с выделением хингидрона.

В последнем случае окисление происходит за счет окисной формы металла, образующейся в результате окислительно-восстановительной реакции типа



Окисление закисной формы металла в окисную под влиянием перекисей (реакция 1) протекает мгновенно. Перекиси и гидрохинон, как мы уже указывали, в условиях проведения опытов непосредственно не взаимо-

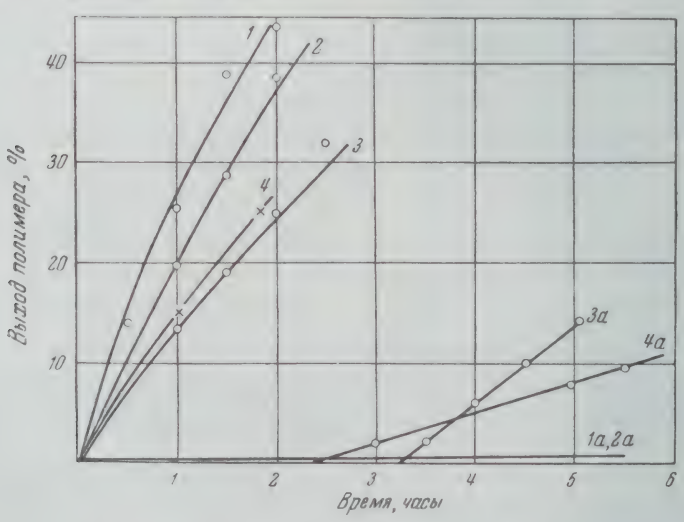


Рис. 9. Кинетика полимеризации стирола при 100° в присутствии перекисей, гидрохинона и нафтенатов марганца, меди и железа в атмосфере азота.

1 — гидроперекись изопропилбензола 0.015% (мол.), нафт. Mn $1 \cdot 10^{-3}$;
2 — гидроперекись изопропилбензола 0,015% (мол.), нафт. Cu $1 \cdot 10^{-4}$;
3 — гидроперекись изопропилбензола 0,015% (мол.), нафт. Fe $1 \cdot 10^{-3}$;
4 — перекись бензоила 0,025% (мол.), нафт. Cu $1 \cdot 10^{-3}$; *1а*, *2а*, *3а*, *4а* — то же, что *1*, *2*, *3*, *4* с добавкой 0,1% гидрохинона

действуют. При совместном присутствии нафтенатов указанных металлов, гидрохинона и перекисей наблюдается такое же ингибирование, как и в системе, содержащей кислород (рис. 9).

Таким образом, очевидно, что истинными ингибиторами процесса полимеризации являются не полифенолы и ароматические амины, а продукты их окисления. Поэтому в присутствии кислорода или комбинации перекиси с растворенными в углеводородах солями металлов переменной валентности создается видимость ингибирующего действия полифенолов и аминов. Вывод о том, что механизм ингибирующего действия полифенолов и аминов связан с их переходом в хиноидные формы, находит свое веское подтверждение в ингибирующем действии самих хинонов на процесс полимеризации. Повидимому, существовавшее до последнего времени представление о полифенолах и аминах как об эффективных ингибиторах процесса полимеризации определяется тем, что посвященные этому вопросу работы проводились в недостаточно чистых условиях.

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ХИНОНОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Изучение различными авторами ингибирующего действия хинонов на процесс полимеризации не привело к выяснению механизма этой

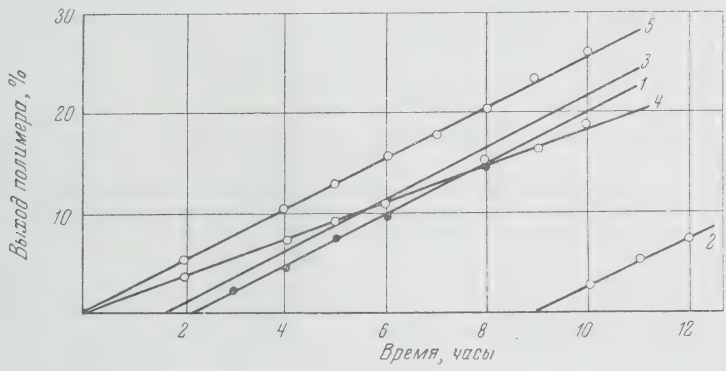


Рис. 10. Кинетика термической полимеризации стирола при 100° в присутствии различных хинонов.

1 — бензохинон 0,01% (мол.); *2* — бензохинон 0,09% (мол.); *3* — нафтохинон 0,01% (мол.); *4* — антрахинон 0,2% (мол.); *5* — без ингибитора

реакции. Существует мнение, что бензохинон способен ингибировать процесс полимеризации лишь в случае бирадикального характера начальных активных центров (термическая полимеризация) и не вызывает появления индукционного периода, когда начальными активными центрами являются монорадикалы (инициированная полимеризация) [4]. По другим данным, присутствие бензохинона и нафтохинона приводит к возникновению индукционного периода процесса инициированной полимеризации стирола [5]. В настоящей работе показано, что хиноны являются ингибиторами как термической полимеризации (рис. 10, 11), так и полимеризации, протекающей под влиянием различных возбудителей — перекисей, азосоединений и диазоаминосоединений (в частности, диазоаминобензола, рис. 12).

Ингибирующее действие хинонов качественно совершенно не зависит от присутствия кислорода, откуда следует, что акт ингибирования не

связан с предварительным переходом хинонов в другие формы. Таким образом, хиноны, в отличие от фенолов и аминов, являются ингибиторами как таковые. Эффективность действия хинонов, выражением которой является продолжительность индукционного периода, зависит от природы их, концентрации и температуры.

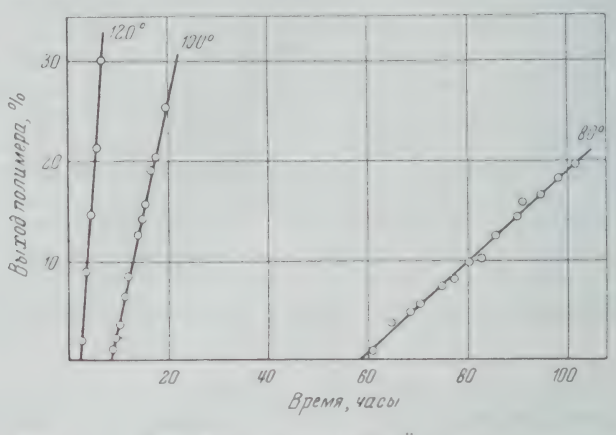


Рис. 11. Кинетика термической полимеризации стирола в присутствии 0,1% (вес.) бензохинона при различных температурах

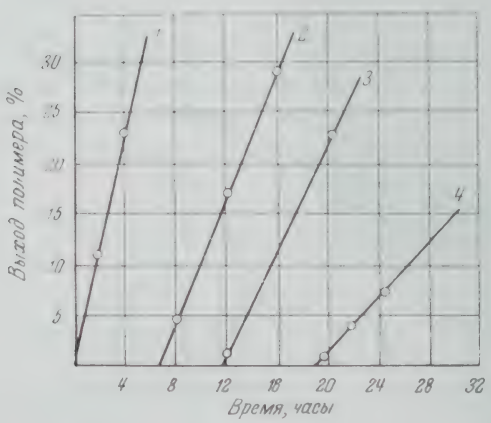


Рис. 12. Кинетика полимеризации стирола под влиянием диазоаминобензола и хинона при 100°.

Мол. отнош. $\frac{\text{хинон}}{\text{диазоаминобензол}}$:

1 — без хинона; 2 — 0,15; 3 — 0,25; 4 — 0,50

Из числа изученных хинонов наиболее эффективным ингибитором является бензохинон. Нафтохинон и фенантренхинон обладают несколько меньшей ингибирующей активностью. Антрахинон совершенно не вызывает индукционного периода процесса полимеризации, что находится в соответствии с низким значением его окислительно-восстановительного потенциала и малой склонностью к переходу в бензоидную форму.

Эффективное ингибирующее действие наблюдается также в случае введения бензохинона в ходе начавшегося процесса полимеризации (рис. 13).

Значительное ингибирующее действие бензохинона отмечено и для таких мономеров, как винилацетат и метилметакрилат. Появление индукционного периода в присутствии хинонов является следствием их взаимодействия с начальными активными центрами. Подтверждением этого служит прежде всего хорошее совпадение значений энергии активации, вычисленных по кинетическим данным (22,6 ккал/моль) и по размерам индукционных периодов при различной температуре (22,5 ккал/моль).

Механизм ингибирующего действия хинонов был разъяснен на основе изучения продуктов взаимодействия бензохинона с начальными активными центрами инициированной и термической полимеризации. Для слу-

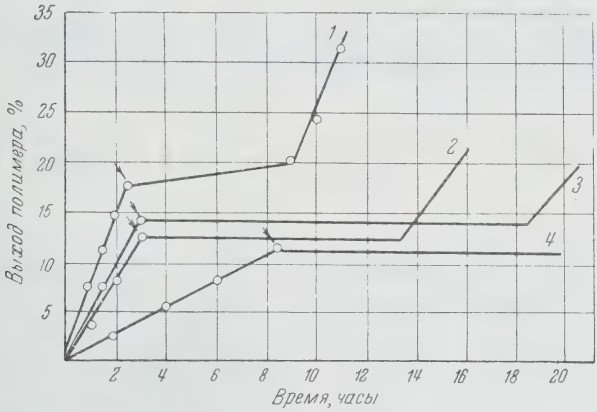
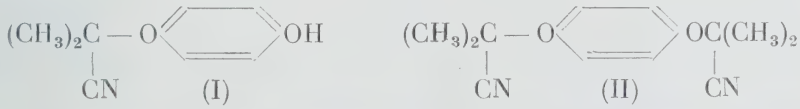


Рис. 13. Обрыв процесса полимеризации бензохиноном.

Возбудители: *1* — динитрил азоизомасляной кислоты; *2* — диазоаминобензол; *3* — перекись бензоила; *4* — гидроперекись изопропилбензола
↓ — момент добавки хинона

чая инициированной полимеризации с этой целью были изучены продукты реакции между бензохиноном и свободными радикалами, образующимися при распаде динитрила азоизомасляной кислоты. Выбор последнего определялся тем, что бензохинон совершенно не влияет на кинетику его распада. Из этого следует, что возникновение индукционного периода в присутствии бензохинона при полимеризации, инициированной динитрилом, целиком обусловлено реакцией между бензохиноном и свободными радикалами. В пользу такого заключения говорит также независимость величины индукционного периода от абсолютных концентраций ингибитора и возбудителя: определяющим является отношение их молярных концентраций.

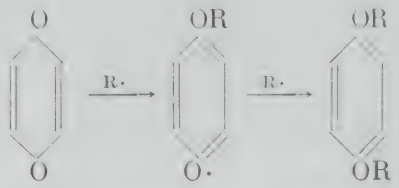
Нами были выделены моно- (I) и ди- (II) эфиры гидрохинона, выход которых составлял соответственно 20 и 40% от теоретического количества образовавшихся свободных радикалов



Продукт рекомбинации диметилцианометильных радикалов (динитрилтетраметилянтарной кислоты), образующийся в отсутствие бензохинона в растворе бензола с количественным выходом, в данном случае обнаружен

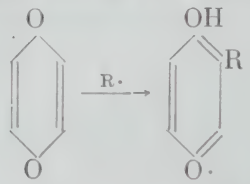
лишь в количестве 0,5 %. Таким образом, взаимодействие свободных радикалов с хиноном является основным направлением реакции[1].

Образование диэфира гидрохинона должно быть представлено уравнением

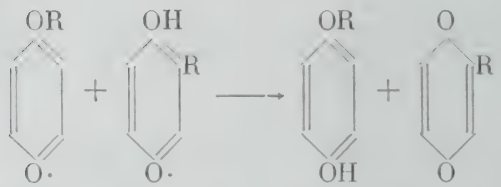


(4)

Моноэфир, вероятно, образуется вследствие диспропорционирования семихиноидных радикалов, возникающих по реакциям (4) и (5)



(5)



(6)

Еще одной модельной реакцией, демонстрирующей способность хинонов реагировать со свободными радикалами, является их влияние на выход метана при распаде метилфенилтриазена.

Известно [1], что термический распад последнего в растворе приводит к образованию метильного радикала, способного к отрыву атома H от молекулы растворителя. Разложение триазена в тех же условиях, но в присутствии хинонов, приводит к подавлению образования метана (табл. 1), что указывает на количественное взаимодействие метильных радикалов с хинонами.

Таблица 1

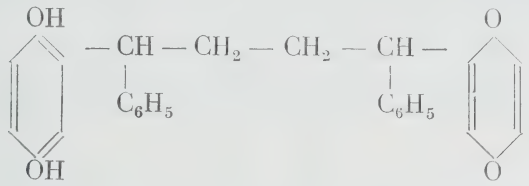
Содержание метана в газе при разложении метилфенилтриазена в растворе этилбензола при 100°

Ингибитор	Молярное отношение хинон/триазен	CH_4 в газе, %
—	—	31
Бензохинон	1,96	0
Нафтохинон	1,97	1,5

[1] После окончания настоящей части исследования в литературе были опубликованы аналогичные данные [6].

Аналогичные данные получены при изучении продуктов взаимодействия бензохинона с начальными активными центрами, образующимися при термическом активировании стирола. Нами установлено, что в течение индукционного периода термической полимеризации стирола хинон частично переходит в гидрохинон, который образуется при реакции диспропорционирования между бензохиноном и продуктами взаимодействия бензохинона с начальными активными центрами.

Из реакционной смеси, образующейся при взаимодействии бензохинона со стиролом в ходе индукционного периода, был выделен продукт реакции начальных активных центров (бирадикалов) с хиноном



Рассмотренные примеры взаимодействия бензохинона со свободными радикалами показывают, что эта реакция сопровождается переходом хиноидной формы в бензоидную. Склонность хиноидных соединений к превращениям подобного рода объясняется тем, что этот процесс, протекающий через стадию образования устойчивых семихиноидных радикалов, энергетически весьма выгоден. В условиях цепных радикальных процессов образование семихиноидных радикалов приводит к обрыву процесса на его радикальной стадии.

Изложенный выше материал позволяет сделать несколько замечаний об ингибирующем влиянии кислорода на процесс полимеризации. Изучение условий, при которых появление ингибирующего эффекта связано с наличием кислорода в системе, приводит к выводу, что причина этого явления, как правило, лишь косвенно обусловлена действием кислорода. В большинстве случаев ингибирование процесса полимеризации вызывается не самим кислородом, а другими факторами. Один из них — образование ингибиторов под влиянием кислорода, что наблюдается, как мы уже указывали, при полимеризации различных мономеров в присутствии веществ, относящихся к классам полифенолов и ароматических аминов. Высокая чувствительность процесса полимеризации к крайне малым концентрациям ингибиторов позволяет полагать, что следы фенолов и аминов, попадающие в систему вследствие недостаточной очистки стабилизованных мономеров, могут вызвать видимость ингибирующего действия кислорода. Этот вывод подтверждается также данными, полученными нами при изучении процесса эмульсионной полимеризации при работе с тщательно очищенными исходными продуктами. Нами установлено, что при проведении эмульсионной полимеризации стирола под влиянием перекиси бензоила кислород не вызывает появления индукционного периода и существенно не изменяет кинетику процесса. Использование в качестве инициатора диазоаминобензола, продукты превращения которого способны окисляться с переходом в хиноидную форму, приводит в аналогичных условиях к возникновению индукционного периода, что в среде азота не наблюдается. «Ингибирующее влияние» кислорода при полимеризации в эмульсиях наблюдается, по нашим данным, также в присутствии гидрохинона. Когда кислорода в системе нет, гидрохинон не вызывает ингибирующего эффекта.

Второй фактор — непроизводительное окисление закисных ионов металла переменной валентности, участвующих в окислительно-восстановительном инициировании процесса полимеризации. В пользу этого говорят, в частности, результаты одной из недавно опубликованных работ [7], в которой было показано, что значительный ингибирующий эффект в присутствии кислорода при сополимеризации бутадиена со стиролом при 5° наблюдается только в системах, содержащих соли железа. Отсюда следует, что явление ингибирования, которое иногда отмечается при проведении эмульсионной полимеризации при низких температурах в присутствии кислорода, может быть вызвано следами тяжелых металлов, которые обусловливают окислительно-восстановительный характер инициирования помимо воли исследователя.

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ХИНОНОВ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как было показано С. С. Медведевым с сотрудниками [8] на примерах тетралина и стирола, цепной характер процесса окисления связан с возникновением свободных радикалов в ходе реакции. Этот факт позволял полагать, что хиноидные соединения будут обрывать развитие реакционной цепи и в случае процессов окисления.

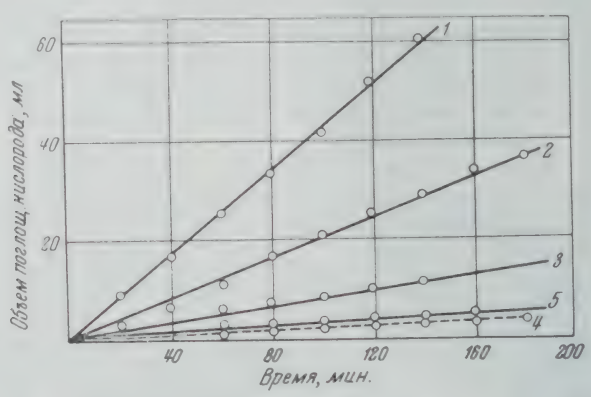


Рис. 14. Кинетика окисления стирола при 70° в присутствии бензохинона.

1 — без ингибитора; 2 — 0,02 % (вес.) бензохинона; 3 — 0,1% (вес.) бензохинона; 4 — 0,5 % (вес.) бензохинона; 5 — 3% (вес.) бензохинона

Ингибирующее действие хинонов изучалось на процессе окисления стирола, этилбензола и изопропилбензола. Окисление производилось при повышенной температуре молекулярным кислородом, скорость поглощения которого учитывалась по изменению объема газа. При 70° бензохинон существенно снижает скорость окисления стирола, причем до известного предела уменьшение скорости процесса обратно пропорционально концентрации ингибитора (рис. 14). Таким пределом является концентрация бензохинона, равная 0,5 вес. %. Дальнейшее увеличение концентрации бензохинона вплоть до 3% не вызывает усиления ингибирующего эффекта и не приводит к полному прекращению процесса окисления стирола. Нафтохинон также снижает скорость окисления стирола, но обладает меньшей активностью. Антрахинон, так же как и в случае процесса полимеризации, не оказывает влияния на кинетику реакции.

Сильное снижение скорости окисления под влиянием бензохинона установлено также для процессов, протекающих при участии солей тяжелых металлов. Так, скорость окисления изопропилбензола при 100° в присутствии 0,001 мол. % нафтената марганца снижается в присутствии 5% бензохинона в 250 раз.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, относящимися к влиянию хинонов на полимеризационные процессы. Отличие между теми и другими, заключающееся в неспособности бензохинона полностью подавить окислительный процесс, вытекает из различий, коренящихся в самих процессах полимеризации и окисления. В случае процесса полимеризации первичным актом является образование начальных активных центров, имеющих характер свободных радикалов (термическое активирование или распад инициатора). Напротив, первичная стадия процесса окисления, которую А. Н. Бах [9] выражает схемой

$$A + O_2 \rightarrow (AO_2), \tag{7}$$

не имеет радикального характера и сама по себе еще не приводит к развитию цепного процесса окисления. Последнее связано с дальнейшими превращениями неустойчивого промежуточного соединения (AO_2), в ходе которых появляются свободные радикалы. Специфичность ингибирующего действия хинонов состоит именно в том, что они осуществляют обрыв цепного процесса на его радикальной стадии. Поэтому естественно, что процессы полимеризации подавляются хинонами в первой же их стадии, а процессы окисления — во второй. Повидимому, небольшой расход кислорода, который отмечается при окислении стирола в присутствии 0,5 вес. % бензохинона и бо́льших его концентраций, следует отнести именно за счет первичных актов окисления.

Различный характер первичных стадий процессов окисления и полимеризации следует также из их поведения по отношению к полифенолам и ароматическим аминам. Отсутствие ингибирующего действия соединений этого типа на процесс полимеризации, указывающее на отсутствие у них способности взаимодействовать со свободными радикалами, нами уже обсуждалось. Вместе с тем гидрохинон, неозон D и другие полностью останавливают процессы окисления. В случае окисления стирола при 70° для этого достаточна концентрация гидрохинона 0,05 вес. %. Такой эффект может быть объяснен способностью полифенолов и ароматических аминов оказывать ингибирующее действие именно на первичные акты окисления, что приводит к обрыву процесса до появления радикальной стадии.

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ БЕНЗОХИНОНА НА ПРОЦЕСС РАСПАДА ПЕРЕКИСЕЙ

Распад перекисей под влиянием ионов тяжелых металлов является по Габеру [10] цепным процессом, протекающим с участием свободных радикалов

$$\frac{H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + HO^- + Fe^{3+}}{HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O} \tag{8}$$

$$HO_2\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO\cdot + O_2 + H_2O \text{ и т. д.}$$

Стабилизация перекисей может быть достигнута либо пассивацией металла, т. е. устранением каталитического действия следов ионов тяже-

лых металлов, либо путем обрыва реакции на ее радикальной стадии, посредством введения ингибитора, способного к взаимодействию со свободными радикалами.

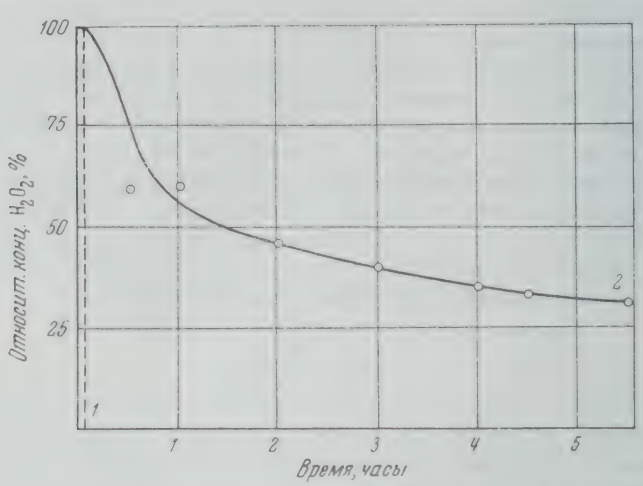


Рис. 15. Кинетика распада перекиси водорода в 30%-ном водном растворе в присутствии 1,0 мол. % $FeSO_4$ и бензохинона при 20°.

1 — без ингибитора; *2* — 5% (вес.) бензохинона

Изложенные выше результаты настоящего исследования позволяли полагать, что этим требованиям отвечает бензохинон.

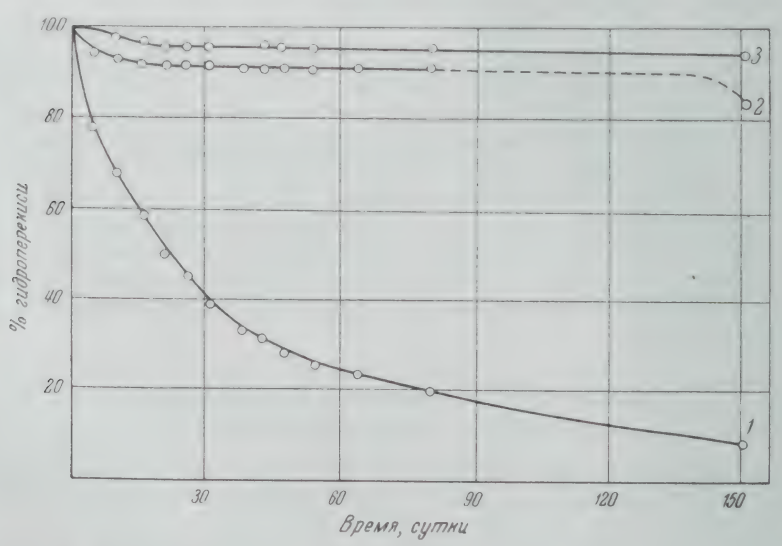


Рис. 16. Кинетика распада гидроперекиси изопропилбензола в свинцовых сосудах при 19—21° в присутствии бензохинона.

1 — без ингибитора; *2* — 0,1% (вес.) бензохинона; *3* — 1,0% (вес.) бензохинона

В качестве объектов исследования нами были выбраны перекись водорода и гидроперекись изопропилбензола. При изучении влияния бензо-

хинона на кинетику разложения перекиси водорода в водном растворе в присутствии ионов меди и железа и на кинетику разложения гидроперекиси изопропилбензола в свинцовых сосудах было установлено, что бензохинон сильно ингибирует процесс распада (рис. 15, 16). Ингибирующий эффект зависит от концентрации бензохинона и от температуры.

Акт ингибирования, повидимому, связан с реакцией между бензохиноном и свободными радикалами, дающими начало реакционной цепи. Об этом отчасти свидетельствует исчезновение хинона из системы, которое легко устанавливается по изменению окраски раствора.

Ингибирующее действие бензохинона полностью проявляется и в тех случаях, когда ингибитор введен в ходе начавшегося распада гидроперекиси.

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Наряду с ароматическими аминами, полифенолами и хинонами в качестве стабилизаторов применяются, правда в меньшей степени, ароматические нитропроизводные.

В литературе имеются указания на ингибирующее действие ароматических нитросоединений на процесс полимеризации, но выводы об активности этих соединений как ингибиторов носят весьма различный характер [11, 12].

В настоящем исследовании приводятся данные об относительной активности м-динитробензола, 2,4-динитрохлорбензола и 1,3,5-тринитробензола как ингибиторов процесса термической и инициированной полимеризации, а также о природе их ингибирующего действия. Сущность последнего была выяснена с помощью модельной реакции, использованной нами уже при изучении способности хинонов к взаимодействию со свободными радикалами.

При исследовании состава газа, образующегося при распаде метилфенилтриазена в растворе изопропилбензола в присутствии нитросоединений было установлено, что последние реагируют со свободными радикалами, но по активности в данной реакции значительно уступают бензохинону (табл. 2).

Таблица 2

Влияние различных ингибиторов на содержание метана в газе, образующемся при распаде 1%-ного раствора метилфенилтриазена в изопропилбензоле при 125°

Ингибитор	Молярное отношение ингибитор/триазен	CH_4 в газе, %
В отсутствие ингибитора	—	31,0
м-Динитробензол	2 : 1	27,6
То же	5 : 1	21,0
» »	8 : 1	18,1
2,4-Динитрохлорбензол	2 : 1	27,7
То же	8 : 1	16,7
1, 3, 5-Тринитробензол	1 : 1	10,0
То же	2 : 1	4,3
» »	5 : 1	2,5
Бензохинон	2 : 1	0

Уменьшение содержания метана в газе является доказательством того, что из двух возможных механизмов ингибирования

$$AH + R\cdot \rightarrow RH + A\cdot \qquad (3а)$$

$$\text{и} \quad M + R\cdot \rightarrow MR\cdot \qquad (3б)$$

реализуется только второй, который, как и в случае хинонов, приводит к алкилированию ингибитора.

Приведенные данные находятся в полном соответствии с характером ингибирующего действия тех же нитросоединений на процесс полимеризации: наибольшая активность проявляется здесь также тринитробензолом (рис. 17).

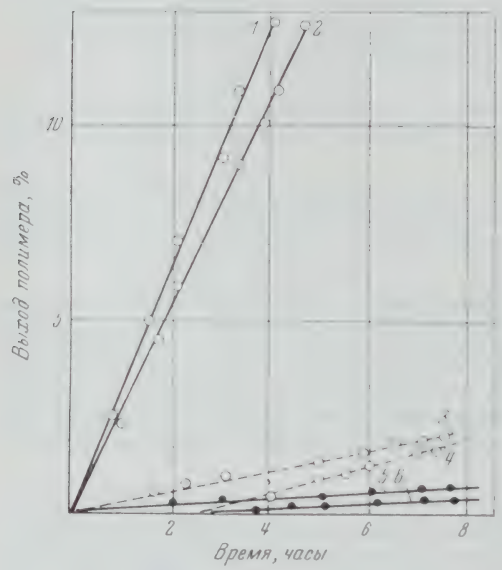


Рис. 17. Кинетика полимеризации стирола в присутствии нитросоединений при 100°.

1 — в воздухе } без ингибитора;
2 — в азоте }
3 — в воздухе } 0,5% (мол.) динитробензола;
4 — в азоте }
5 — в воздухе } 0,5% (мол.) тринитробензола
6 — в азоте }

Обращает внимание то, что присутствие кислорода в системе вызывает существенное увеличение индукционного периода, хотя ингибирующее действие заметно проявляется и в отсутствие кислорода.

Это указывает на наличие определенной связи между механизмом ингибирующего действия ароматических нитросоединений, аминов и полифенолов. Существенное увеличение индукционного периода в присутствии кислорода может являться результатом образования продуктов их окисления (в частности, для тринитробензола — пикриновой кислоты), обладающих большей ингибирующей активностью. На примере тринитробензола установлено также, что нитросоединения ингибируют процесс инициированной полимеризации стирола, причем величина индукционного периода пропорциональна концентрации ингибитора.

МЕХАНИЗМ РЕГУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДИСУЛЬФИДОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Представление о том, что понижение среднего молекулярного веса полимеров под влиянием ряда дисульфидов является следствием реакции передачи цепи, протекающей с разрывом связи S — S и образованием соответствующих серусодержащих свободных радикалов [13], не было подтверждено экспериментально. Экспериментальное обоснование этого предположения получено в настоящем исследовании на примере наиболее распространенного регулятора процесса полимеризации, а именно диизопропилксантогендисульфида (дипроксида).

Способность дипроксида к взаимодействию со свободными радикалами была изучена на модельной реакции между дипроксидом и динитрилом азоизомасляной кислоты. Реакция проводилась в растворе бензола при 80° с эквимолекулярными количествами реагирующих веществ. Конец реакции устанавливался по прекращению выделения азота, образующегося при распаде азодинитрила наряду со свободными диметилцианометильными радикалами

$$(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C} - N = N - \underset{\underset{CN}{|}}{C}(CH_3)_2 \rightarrow N_2 + 2(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}\cdot \qquad (9)$$

Из реакционной смеси был выделен продукт, элементарный состав которого, молекулярная рефракция и условия образования позволяют приписать ему строение

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad\diagdown \\ \qquad CH - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - S - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CN \\ \quad\diagup \\ CH_3 \end{array}$$

Выход указанного продукта взаимодействия (считая на очищенное индивидуальное вещество) достигает 47 % от теории. Образование этого соединения является результатом взаимодействия свободных радикалов, возникающих при распаде азодинитрила (реакция 9) с молекулой дипроксида

$$(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}\cdot + C_3H_7O - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - S - S - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - OC_3H_7 \rightarrow C_3H_7O\underset{\underset{S}{\|}}{C} - S\cdot +$$

$$+ (CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C} - S - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - OC_3H_7. \qquad (10)$$

На основании аналогии между структурой дисульфидов и ацильных перекисей

$$- \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} -$$

$$- \underset{\underset{S}{\|}}{C} - S - S - \underset{\underset{S}{\|}}{C} -$$

можно было бы полагать, что дипроксид способен к распаду по связи S — S с образованием устойчивых малоактивных радикалов типа $R - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - S\cdot$, которые при рекомбинации с диметилцианометильными радикалами привели бы к образованию того же продукта. Нами установлено, что дипроксид действительно способен к термическому распаду на свободные радикалы, для чего, однако, необходимы более жесткие температурные условия.

Способность дипроксида, а также некоторых других дисульфидов, в частности тетраметилтиурамдисульфида (тиурама)

и меркаптобензотиазолдисульфида (альтакса)

распадаться на свободные радикалы была нами установлена путем изучения их инициирующего действия в процессе полимеризации. При гомо-

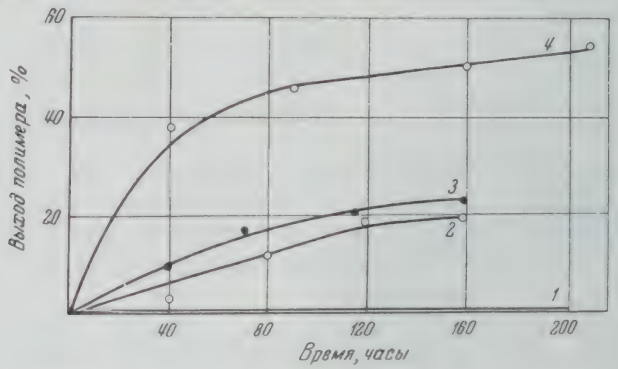


Рис. 18. Инициирующая способность дисульфидов при гомогенной полимеризации изопрена при 100°.

Концентрация дисульфидов 1% (моль.)
1 — в отсутствие дисульфидов; 2 — альтакс; 3 — дипроксид; 4 — тиурам

генной полимеризации изопрена при 100° все эти соединения в заметной степени инициируют процесс (рис. 18).

При 50° даже наиболее активный из испытанных дисульфидов, а именно тиурам, проявляет способность к возбуждению процесса полимеризации в весьма ограниченной степени, что было нами показано на примере дивинила. Эти факты указывают, что термический распад дисульфидов на свободные радикалы действительно происходит, но что существенную роль эта реакция начинает играть в области высоких температур.

Результаты, приведенные в настоящем разделе, позволяют сделать заключение о характере превращений, протекающих под влиянием дисульфидов в процессе полимеризации.

В общем виде эти превращения могут быть выражены схемой

$$R-S-S-R + \sim R_n^{\cdot} \rightarrow RS\cdot + R-S-R_{\tilde{n}} \qquad (11)$$

(растущая цепь)

В настоящем исследовании выяснены механизм действия наиболее распространенных типов ингибиторов в цепных радикальных процессах и механизм регулирующего действия дисульфидов в процессе полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов. Наст. сб., стр. 815.
2. Moureu, Dufraisse. Chem. Rev., **3**, 113 (1926); Bull. Soc. Chim., **43**, 942 (1928).
3. Уотерс. Химия свободных радикалов. ИЛ, 1948, стр. 216.
4. Melville, Watson. Trans. Far. Soc., **44**, 886, (1948).
5. Cohen. J. Am. Chem. Soc., **69**, 1057 (1947).
6. Bickel, Waters. J. Chem. Soc., 1764 (1950).
7. Hobson, D'Ianni. Ind. Eng. Chem., **42**, 1572 (1953).
8. С. С. Медведев, П. Цейтлин. Журн. физ. химии, **18**, 13 (1944); С. С. Медведев, А. Подъяпольская. Журн. физ. химии, **13**, 719 (1939).
9. А. Н. Бах. ЖРФХО, **49**, 373 (1897).
10. Haber, Wilstätter. Ber., **64**, 2844 (1931).
11. Frank, Adams. J. Am. Chem. Soc., **68**, 908 (1946).
12. Schulz. Makromol. Chem., **1**, 94 (1947).
13. Cohen, Sparrow, J. Polymer Sci., **3**, 693 (1948).

А. Н. ПРАВЕДНИКОВ

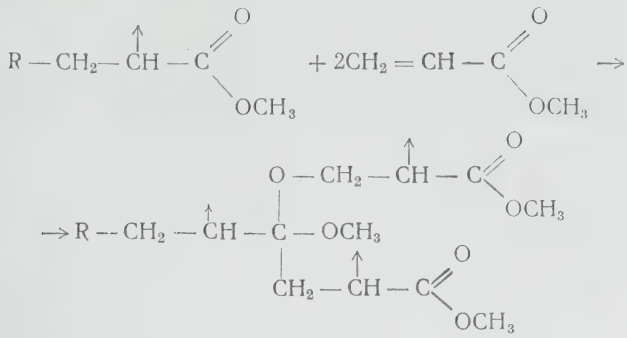
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Имеющиеся в литературе данные [1, 2] показывают, что характер зависимости скорости полимеризации от глубины превращения различен для различных виниловых соединений. Так, скорости полимеризации стирола и винилацетата в «массе» по мере увеличения глубины превращения непрерывно уменьшаются, в то время как при полимеризации метилметакрилата и метилакрилата при большой глубине превращения наблюдается значительное возрастание скорости реакции. Для объяснения полученных результатов было высказано предположение [1, 2], что кинетика полимеризации при большой глубине превращения определяется строением образующегося полимера: образованием пространственной полимерной сетки, в узлах которой «закреплены» свободные радикалы, что приводит к уменьшению константы скорости реакции обрыва и, следовательно, к возрастанию скорости реакции. Если при полимеризации сетка не образуется, то константа скорости реакции обрыва остается постоянной, независимо от глубины превращения, и скорость реакции, определяемая в этом случае только концентрацией мономера в системе, в ходе реакции непрерывно уменьшается. Образование сетки, по мнению авторов цитированных выше работ, происходит лишь при полимеризации соединений, содержащих сопряженную группировку $C = C - C = O$ (метилметакрилат, метилакрилат), и связано с протеканием реакции кинетических разветвлений в результате раскрытия связи $C = O$ за счет энергии, освобождающейся при актах роста.

Указанные предположения представляются нам недостаточно обоснованными по следующим причинам:

1. Расчет теплот образования исходных и конечных продуктов по стандартным энергиям связей для реакции кинетических разветвлений, включающей раскрытие связей $C = O$, показывает, что вследствие высокой стабильности группировки $\mathrm{C}\begin{array}{l}/\!\!/\mathrm{O}\\ \backslash\mathrm{OCH_3}\end{array}$ эта реакция должна быть крайне эндотермична и, следовательно, иметь очень высокую энергию активации, значительно превосходящую энергию, освобождающуюся при актах роста (12—18 ккал/моль). Действительно, полагая, что эта реакция протекает по схеме



и принимая для энергий связей следующие значения [3]: C = C — 145 ккал/моль, C = O — 173 ккал/моль, C — C — 85 ккал/моль, C — O — 79 ккал/моль, найдем, что исходное состояние выгоднее конечного на $(173 + 2 \cdot 145) - (3 \cdot 85 + 2 \cdot 79) = 50$ ккал/моль. Учет энергии сопряжения в исходном и конечном состояниях, вследствие слабого сопряжения группы $C\overset{O}{\diagup\!\!\!\!\diagdown}OCH_3$ с другими группами [4], не изменит существенно результатов расчета.

2. Опубликованные в последнее время работы о механизме деполимеризации полиметилметакрилата [5] и о влиянии ингибиторов на скорость полимеризации метилметакрилата и молекулярные веса образующихся полимеров [6] дают основания считать, что обрыв при полимеризации этого мономера осуществляется в результате диспропорционирования полимерных радикалов; такой механизм обрыва исключает возможность образования полимерной сетки за счет реакции кинетических разветвлений.

Нам представляется более приемлемым следующее объяснение кинетических особенностей, наблюдаемых при полимеризации виниловых соединений при большой глубине превращения. Как известно [7, 8], возрастание скорости полимеризации при большой глубине превращения происходит в результате уменьшения константы скорости реакции обрыва, величина которой зависит от скорости диффузии полимерных радикалов друг к другу; очевидно, что характер зависимости скорости полимеризации от глубины превращения должен определяться теми же факторами, что и реологические свойства системы (молекулярный вес полимера, температура полимеризации). Сопоставление имеющихся в литературе данных [9, 10] показывает, что молекулярные веса полимеров, полученных при полимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот, значительно выше, чем молекулярные веса поливинилацетата и полистирола, полученных при тех же условиях. Поэтому можно ожидать, что при полимеризации винилацетата и стирола заметное уменьшение константы обрыва будет наблюдаться только при проведении полимеризации при низких температурах и малых скоростях инициирования, т. е. при условиях, способствующих образованию более высокомолекулярных полимерных радикалов и увеличению вязкости полимеризационной системы.

Проведенные нами опыты полностью подтвердили это предположение. На рис. 1 приведена кривая, полученная при полимеризации стирола в массе при 25° и концентрации перекиси бензоила 1%, из которой видно, что реакция протекает с постоянной скоростью до глубины превращения 35—40%, после чего скорость реакции возрастает примерно в 2 раза.

Аналогичные результаты были получены и при фотополимеризации винилацетата в стеклянном дилатометре при 25° (рис. 2).

Определение средней продолжительности жизни полимерных радикалов τ при большой глубине превращения (33—38%) методом перемежаю-

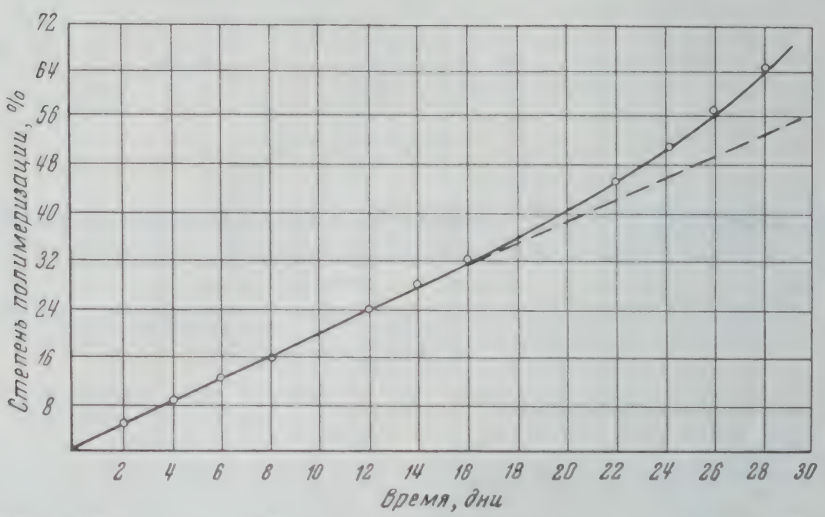


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации стирола от времени при 25°; добавлен 1% перекиси бензоила

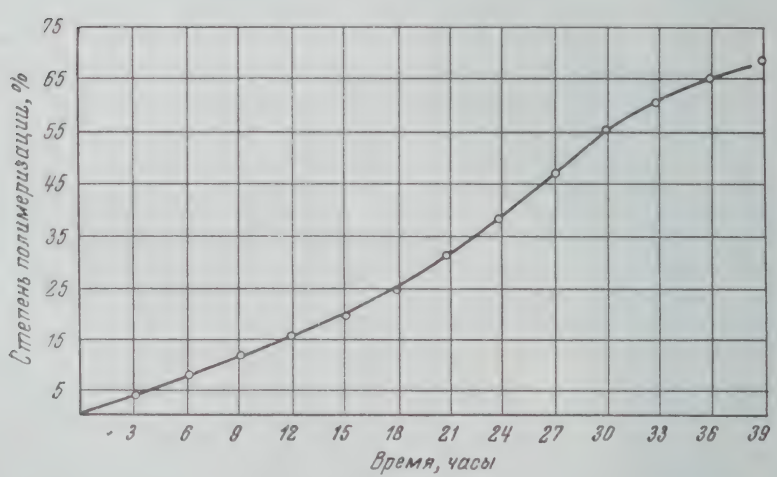


Рис. 2. Зависимость глубины фотополимеризации винилацетата от времени при 25°; $I_0 = 2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{эйнштейн}}{\text{сек.}}$

щегося освещения показало, что величина константы скорости реакции обрыва при этой глубине заметно меньше, чем в начальной стадии реакции: для стирола при глубине превращения 38% $\tau = 11$ сек., для винилацетата $\tau = 26{,}8$ сек. при глубине 33%, в то время как в начальной стадии полимеризации τ для стирола [11] и винилацетата [12], соответ-

ственно, равны 0,36 и 2,31 сек. (скорость полимеризации во всех случаях 1,29%/час).

Необходимо отметить, что наблюдающееся в начальной стадии полимеризации более или менее длительное протекание реакции с постоянной скоростью и последующее резкое возрастание скорости реакции, а также существование на кривой распределения полимерных молекул по молекулярным весам двух резко выраженных максимумов [13] свидетельствуют о том, что в начальной стадии полимеризации, несмотря на значительное возрастание вязкости системы, константа скорости реакции обрыва изменяется очень мало, но после достижения определенной глубины превращения происходит быстрое уменьшение этой константы. Такая зависимость константы обрыва от вязкости полимеризационной системы связана, повидимому, с полидисперсностью полимерных радикалов и может быть объяснена, если принять во внимание характер распределения радикалов по молекулярным весам. Действительно, скорость реакции обрыва, являющейся бимолекулярной реакцией с очень низкой энергией активации (0—2 ккал/моль), должна в сильной степени зависеть от скорости диффузии полимерных радикалов друг к другу. Но скорость диффузии зависит как от вязкости среды, так и от молекулярного веса диффундирующего вещества, и поэтому скорость реакции обрыва V_0 будет равна

$$V_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=\infty} \sum_{k=1}^{k=\infty} k_{0ik} n_i n_k, \tag{1}$$

где n_i и n_k — концентрации полимерных радикалов, состоящих соответственно из i и k мономерных единиц, а k_{0ik} — константа скорости реакции взаимодействия этих радикалов. Очевидно, что эта константа тем меньше, чем выше вязкость среды и чем выше молекулярный вес реагирующих радикалов. Экспериментально определяемая константа скорости реакции обрыва k_0 связана с k_{0ik} соотношением

$$k_0 = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=\infty} \sum_{k=1}^{k=\infty} k_{0ik} \cdot n_i \cdot n_k}{n^2}, \tag{2}$$

где n — концентрация радикалов в системе и, следовательно, является не только функцией вязкости среды, но также функцией распределения полимерных радикалов по молекулярным весам.

Далее, как известно, изменение скорости диффузии при изменении вязкости среды тем больше, чем выше молекулярный вес диффундирующего вещества. Так, скорости диффузии низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ в низкомолекулярную жидкость отличаются не более чем в 10—50 раз, в то время как в гель заметно диффундируют только низкомолекулярные вещества [14, 15]. Кроме того, кривая распределения полимерных радикалов по молекулярным весам имеет колоколообразную форму (рис. 3), причем в области высоких молекулярных весов эта кривая асимптотически приближается к оси абсцисс, и поэтому до тех пор, пока вязкость полимеризационной среды не возрастет до величины, достаточной, чтобы заметно уменьшить скорость диффузии полимерных радикалов, составляющих основную массу радикалов системы,

т. е. имеющих среднюю степень полимеризации меньше a (рис. 3), скорость реакции будет меняться крайне незначительно (в пределах ошибки

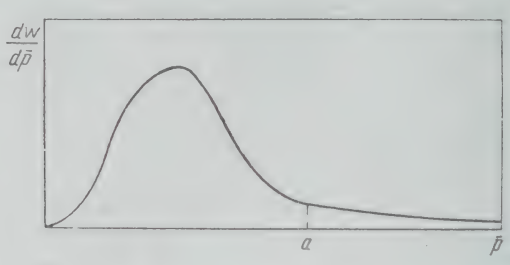


Рис. 3. Дифференциальная кривая функции распределения по молекулярным весам

опыта). Дальнейшее возрастание вязкости системы приведет к резкому увеличению скорости полимеризации.

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ЗА СЧЕТ МОНОМЕРНО-ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ

При фотополимеризации некоторых виниловых мономеров (метилметакрилат, метилакрилат) выключение света даже при небольшой глубине превращения не прекращает полностью реакцию [1, 16]; она протекает в течение длительного времени (несколько суток) с постепенно уменьшающейся, а в некоторых случаях даже с возрастающей скоростью. Эти результаты позволяют предположить, что при полимеризации ряда мономеров при определенных условиях возможно образование активных центров в отсутствие инициатора, за счет самой мономерно-полимерной системы. Имеющиеся в литературе данные по этому вопросу крайне противоречивы и не позволяют сделать какие-либо выводы о механизме процессов, приводящих к возникновению радикалов в полимеризационной системе в отсутствие инициатора. Ниже, при обсуждении полученных нами результатов, эти данные будут рассмотрены подробно.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики полимеризации виниловых соединений, инициированной радикалами, образующимися за счет самой мономерно-полимерной системы. В качестве объектов исследования были выбраны метилметакрилат, метилакрилат, винилацетат и стирол. При этом мы исходили из следующих соображений. В литературе имеются указания [1, 2], что образование активных центров в отсутствие инициатора является специфической особенностью соединений, содержащих сопряженную группировку $C=C-C=O$ (метилметакрилат, метилакрилат), и происходит в результате раскрытия связи $C=O$ за счет энергии, освобождающейся при актах роста, в то время как при полимеризации соединений, не содержащих этой группировки (винилацетат, стирол), образование активных центров в отсутствие инициатора не происходит.

Как уже указывалось выше, указанные предположения представляются нам недостаточно обоснованными, так как реакция инициирования, включающая раскрытие связи $C=O$ карбоксильной группировки, должна иметь очень высокую энергию активации, значительно превышающую энергию, освобождающуюся при актах роста.

Метилметакрилат

При фотополимеризации метилметакрилата послесветовая реакция наблюдается уже после достижения очень малых глубин превращения (время облучения 2—3 мин.) и протекает в течение более чем 10 дней, постепенно затухая.

Уже один этот факт позволяет сделать некоторые предположения о природе послесветовой полимеризации. Действительно, такое длительное затухание реакции при малой глубине превращения не может быть объяснено «застреванием» радикалов в массе полимера (при $k_0 = 10^7$ л/моль сек[13] скорость реакции должна падать практически до нуля уже через несколько минут), и оно, повидимому, вызвано образованием новых активных центров в системе после выключения света.

Постепенное уменьшение скорости реакции во времени показывает, что послесветовая полимеризация не является просто термической полимеризацией.

Также не может быть признано удовлетворительным и предположение об образовании активных центров после выключения света за счет реакции кинетических разветвлений [1, 2]. В этом случае течение послесветовой реакции описывалось бы уравнением

$$\frac{dn}{dt} = k_{\text{разв}}\, n - k_0 n^2, \tag{3}$$

где $k_{\text{разв}}$ — константа скорости реакции кинетических разветвлений, и при постоянном значении $k_{\text{разв}}$ и k_0 реакция должна была бы протекать с постоянной скоростью, не затухая.

Можно было бы предположить, что при небольшой глубине превращения послесветовая полимеризация вызывается перекисями, образующимися при хранении метилметакрилата на воздухе, и что роль света сводится к уничтожению следов ингибирующих примесей. Но полученные нами данные не подтверждают это предположение. Было найдено, что скорость послесветовой полимеризации не зависит от метода предварительной очистки мономера. Кроме того, как показывают литературные данные, а также результаты наших опытов по перегонке метилметакрилата с последующим определением перекисей в дестиллате и кубовом остатке, перекиси, образующиеся при хранении этого мономера на воздухе, имеют сравнительно высокий молекулярный вес и не летучи в высоком вакууме.

Исследование зависимости скорости полимеризации от скорости инициирования при малых скоростях инициирования (соизмеримых со скоростями инициирования при послесветовой полимеризации) показало, что в то время как при полимеризации, инициированной перекисью бензоила, зависимость $v = kc_0^{1/2}$, где c_0 — концентрация инициатора, хорошо соблюдается вплоть до очень низких концентраций перекиси (0,0005%), при фотополимеризации при низких скоростях инициирования наблюдается отклонение от этой зависимости ($v = kI^a$, где $a < 0{,}5$). Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Уменьшение показателя a в уравнении $v = kI^a$ ниже 0,5 может быть вызвано только протеканием в полимеризационной системе процессов, приводящих к дополнительному инициированию (образование активных центров, не связанное непосредственно с облучением или распадом введенного в систему инициатора).

Таблица 1

Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации перекиси бензоила при 50°

Концентрация, вес. %	Начальная скорость $v \cdot 10^6$ моль/л · сек	a[1]
0,0250	26,5	0,51
0,0100	16,9	0,50
0,0025	8,40	0,49
0,0010	5,34	0,52
0,0005	3,74	—

[1] Показатель в уравнении $v = kc_0^{1/2}$ найден из выражения $a = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2}}{\lg \frac{c_1}{c_2}}$, где v_1 и v_2 — скорости полимеризации при концентрации перекиси бензоила c_1 и c_2.

Таблица 2

Зависимость начальной скорости полимеризации от интенсивности света при 25°

Интенсивность света, $I \cdot 10^{10}$ эйнштейн/сек.	Начальная скорость, $v \cdot 10^6$ моль/л · сек.	a[1]
800	150,1	—
80	45,3	0,50
8,0	15,7	0,52
0,30	3,26	0,47
0,15	2,61	0,37

[1] Показатель в уравнении $v = kI^a$ найден из выражения $a = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2}}{\lg \frac{I_1}{I_2}}$, где v_1 и v_2 — скорости полимеризации при интенсивности света I_1 и I_2.

Полученные результаты позволяют предположить, что в случае метилметакрилата дополнительное инициирование, а, следовательно, и послесветовая полимеризация связаны со спецификой фотоинициирования и вызываются, возможно, «фотоинициаторами», возникающими при облучении метилметакрилата.

Впервые предположение о возможности образования «фотоинициатора» при облучении метилметакрилата было высказано Бэмфордом и Дьюаром [17], которые обнаружили, что перегонка в высоком вакууме предварительно облученного метилметакрилата не устраняет послесветовой полимеризации. По мнению этих авторов, при облучении метилметакрилата происходит конденсация двух молекул мономера с образованием 1,4-диметилен-2,5-метоксициклогексадиена-2,5.

Позднее Макки и Мельвиллем [16] было найдено, что скорость послесветовой полимеризации в начальной стадии реакции прямо пропорцио-

нальна концентрации полимера в системе и не зависит ни от длительности облучения, ни от интенсивности света, на основании чего было высказано предположение, что в образовании фотоинициатора участвует не мономер, а полимер.

Для выяснения природы послесветовой полимеризации метилметакрилата и, в частности, вопроса об образовании «фотоинициатора» при облучении этого мономера нами была исследована кинетика послесветовой полимеризации при небольшой глубине превращения (чтобы можно было пренебречь влиянием вязкости на кинетику полимеризации).

Опыты по перегонке в высоком вакууме предварительно облученного мономера полностью подтвердили результаты, полученные Бэмфордом и Дьюаром. В этих опытах освобожденный от растворенного кислорода метилметакрилат облучался в ампуле в течение 20 мин., после чего перегонялся в высоком вакууме при 20° в промежуточную ампулу, а затем — в дилатометр. Во время облучения вся установка, за исключением облучаемой ампулы, была тщательно закрыта от света. Протекающая в течение длительного времени полимеризация обработанного таким образом мономера свидетельствует о том, что послесветовая полимеризация вызывается низкомолекулярными инициаторами, способными перегоняться в высоком вакууме. В контрольных опытах, без предварительного облучения, полимеризация не наблюдалась.

Аналогичные результаты были получены также при полимеризации предварительно облученного метилметакрилата с перекисью бензоила при низких концентрациях перекиси. Как видно из табл. 3, в этом случае зависимость $v = kc_0^{1/2}$ не соблюдается, т. е. и здесь происходит дополнительное инициирование, не связанное с распадом введенной в систему перекиси.

Таблица 3

Зависимость скорости полимеризации предварительно облученного метилметакрилата от концентрации перекиси бензоила при 50°

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	Начальная скорость, $v \cdot 10^6$ моль/л · сек	$\frac{v_1}{v_2}$ [1]
0,010	17,90	2,06
0,001	8,70	

[1] v_1 и v_2 — скорости полимеризации при концентрациях перекиси 0,01 и 0,001%, соответственно.

Исследование влияния различных факторов (глубина превращения, достигнутая при облучении, длительность облучения, интенсивность света) на кинетику послесветовой полимеризации показало, что скорость послесветовой полимеризации не зависит ни от глубины превращения, достигнутой при облучении (глубина $< 10\%$), ни от длительности облучения $t_э$, если $t_э > 2$ мин. (интенсивность света $\sim 8 \cdot 10^{-8}$ эйнштейн/сек); при $t_э < 2$ мин. скорость реакции тем ниже, чем меньше $t_э$. Зависимость скорости послесветовой полимеризации от интенсивности света удалось наблюдать только при малой длительности облучения ($t_э \ll 4$ мин.).

Полимеризация облученного и перегнанного в вакууме метилметакрилата, а также отклонение от зависимости $v = kc_0^{1/2}$ при полимеризации этого мономера, обработанного аналогичным образом, под действием

перекиси бензоила дают серьезные основания считать, что в случае метилметакрилата послесветовая полимеризация вызывается «фотоинициаторами», образующимися при облучении из мономера. Независимость скорости послесветовой полимеризации, а следовательно, и концентрации «фотоинициатора» от длительности облучения (при $t_э > 2$ мин.) и интенсивности света (при длительном облучении), возможно, связана с тем, что при облучении происходит не только образование инициатора, но также и его разложение под действием света, причем скорости этих фотохимических процессов значительно выше скорости термического распада инициатора.

Энергия активации послесветовой реакции была найдена равной 18 ккал/моль.

Метилакрилат

При проведении фотополимеризации до небольшой глубины превращения (2—3%) скорость реакции после включения света сравнительно быстро падает до нуля (в течение нескольких десятков минут). Если же при облучении достигнута бо́льшая глубина (25—30%), то вследствие уменьше-

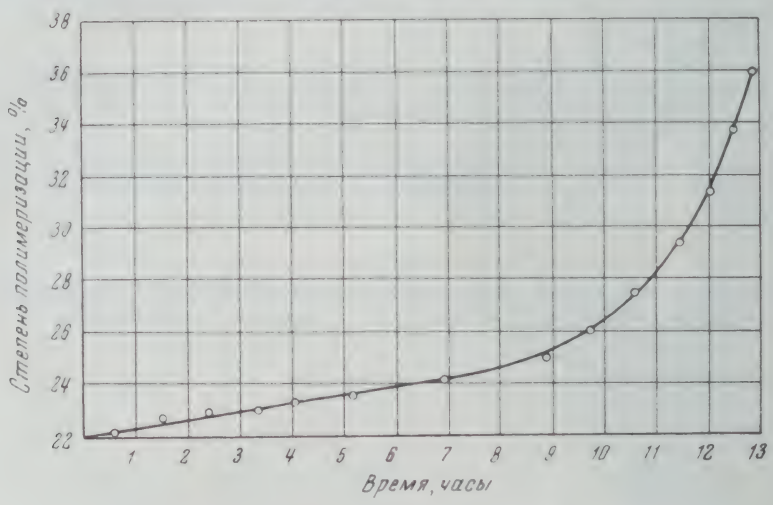


Рис. 4. Течение послесветовой полимеризации метилакрилата в присутствии ω-полимера

ния константы скорости реакции наблюдается значительная послесветовая полимеризация, протекающая в отсутствие ω-полимера (см. ниже) всегда с постепенно уменьшающейся скоростью.

В некоторых случаях скорость послесветовой полимеризации не падала до нуля, но, достигнув некоторого минимального значения ($0{,}3-2{,}0\cdot10^{-6}$ моль/л·сек), оставалась постоянной в течение более или менее длительного времени (от нескольких часов до нескольких десятков часов) и затем резко возрастала (рис. 4), что свидетельствует об образовании в системе активных центров и после прекращения облучения. Тот факт, что такое протекание полимеризации наблюдалось только в случае образования ω-полимеров, дает основание предположить, что эта особенность послесветовой полимеризации метилакрилата связана каким-то образом с присутствием в системе ω-полимера.

В настоящее время не ясны ни причины возникновения ω-полимера, ни его строение. Этот полимер, представляющий собой белое, нерастворимое, пористое вещество, может возникнуть в любой части полимеризационной системы и при различной, но не очень низкой глубине превращения. Возникнув, он быстро растет, и вскоре весь мономер оказывается заполимеризованным в ω-полимер.

Исследование кинетики этого процесса показало, что полимеризация метилакрилата на ω-полимере протекает с непрерывно возрастающей

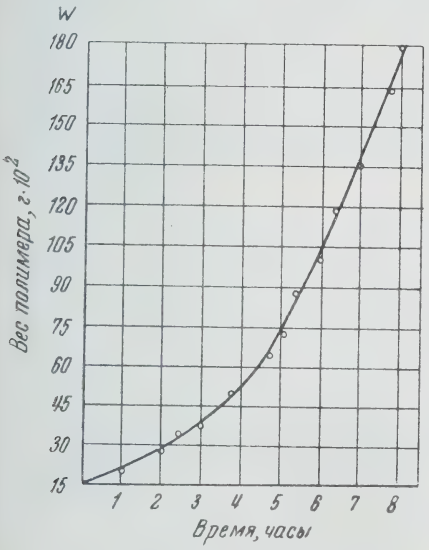


Рис. 5. Кинетика полимеризации метилакрилата на ω-полимере при 25°

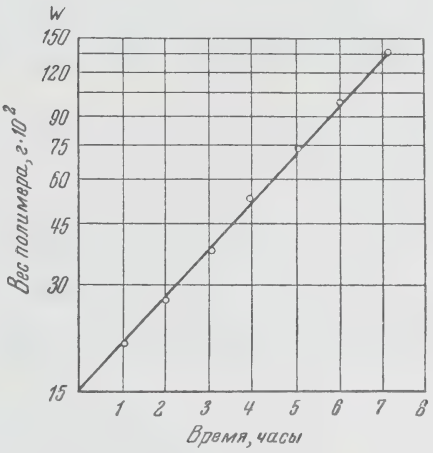


Рис. 6. Кинетика полимеризации метилакрилата на ω-полимере

скоростью (рис. 5), причем зависимость количества образовавшегося полимера от времени может быть описана уравнением

$$\frac{dW}{dt} = kW, \tag{4}$$

где W — вес ω-полимера; t — время; k — константа (рис. 6).

Полученное уравнение показывает, что полимеризация, а следовательно, и реакция инициирования протекает с одинаковой скоростью во всем объеме полимера. Однако оно не позволяет решить вопрос о механизме этого инициирования.

Для понимания этого вопроса весьма существенное значение имеет тот факт [18], что активность ω-полимера может быть значительно снижена или даже полностью уничтожена обработкой полимера веществами, ингибирующими радикальную полимеризацию, что дает основание предположить, что полимеризация в присутствии ω-полимера протекает по радикальному механизму и что необходимым условием для протекания процессов, приводящих к образованию новых активных центров при ω-полимеризации, является наличие в полимере готовых радикалов, причем скорость этих процессов зависит от количества уже имеющихся в системе радикалов. Все это позволяет заключить, что инициирование при ω-полимеризации осуществляется за счет реакции кинетических разветвлений.

Отметим также, что при полимеризации на ω-полимере, представляющем собой, по всей вероятности, полимерную сетку, можно считать, что обрыв кинетических цепей практически не происходит. Это следует из того, что сетчатые полимеры (μ-полимеры) при хранении в вакууме в течение длительного времени сохраняют свою активность, причем, если к откаченному полимеру добавить такое же количество мономера, которое перед тем было откачено, то полимеризация протекает с той же скоростью, как и без перерыва [7]. Исходя из изложенного выше, течение реакции ω-полимеризации метилакрилата может быть описано уравнением

$$\frac{dn}{dt} = kn. \tag{5}$$

Не касаясь конкретного механизма разветвления кинетических цепей, можно высказать как наиболее общее предположение, что вероятность

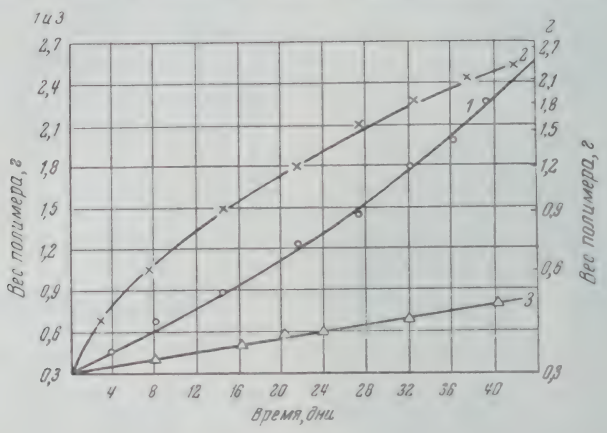


Рис. 7. Кинетика полимеризации стирола на ω-полимере метилакрилата (кривые *1* и *2*); кривая *3* — термическая полимеризация стирола при 25°

разветвления может зависеть от природы мономера. Тогда, очевидно, соотношение (4) должно соблюдаться только при полимеризации на ω-полимере мономера, из которого образован сам ω-полимер, так как только в этом случае скорость инициирования будет постоянна во всем объеме полимера. Если же на ω-полимере проводится полимеризация какого-либо другого мономера, то скорость инициирования в исходном зародыше может отличаться от скорости инициирования во всем остальном полимере. На рис. 7 приведена кривая (*1*), показывающая течение полимеризации стирола на ω-полимере метилакрилата при 25°; эта же кривая, построенная в координатах «логарифм глубины превращения — время» (кривая *2*), показывает, что возрастание скорости полимеризации с ростом ω-полимера происходит значительно медленнее, чем это требует уравнение (4). Для сравнения на этом же рисунке приведена кривая (*3*), показывающая течение термической полимеризации стирола при 25°.

В дальнейшем нами было найдено, что ω-форма полимера, полученного при полимеризации стирола на зародыше ω-полимера метилакрилата, не обладает активными свойствами по отношению к чистому стиролу. Кроме того, как будет показано ниже, чистый стирол, без до-

бавок, не образует активных полимеров. Эти факты, а также отклонение от уравнения (4), наблюдающееся при полимеризации стирола на ω-полимере метилакрилата, позволяют предположить, что образование новых активных центров в этом случае происходит только в исходном зародыше метилакрилата.

В настоящее время не ясно, с какими группами полимерной молекулы связано образование новых активных центров при ω-полимеризации метилакрилата, но на основании изложенных выше экспериментальных данных нам представляется недостаточно обоснованным предположение о том, что инициирование в этом случае связано с активацией связи C=O карбоксильной группировки [1, 2]. Кроме того, величина энергии активации реакции ω-полимеризации метилакрилата, равная ~ 17 ккал / моль, значительно меньше, чем можно было бы ожидать, если допустить, что при инициировании происходит раскрытие связей C=O карбоксильной группировки.

Полученные данные позволяют оценить константу скорости реакции кинетических разветвлений при постоянной концентрации мономера (соответствующей его концентрации в массе ω-полимера). Величина этой константы, равная тангенсу угла наклона прямой, построенной на рис. 6, была найдена равной $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$. Если допустить, что в отсутствие ω-полимера реакция кинетических разветвлений также протекает со скоростью, определяемой значением этой константы, то уже в начальной стадии полимеризации протекала бы послесветовая реакция с постоянной скоростью, величина которой может быть определена из уравнения

$$v = k_{\text{р}} \frac{k_{\text{разв}}}{k_0} M, \tag{6}$$

где $k_{\text{р}}$ — константа скорости реакции роста. При 25° $k_{\text{р}} = 910$ л / моль · сек, $k_0 = 1{,}85 \cdot 10^7$ л/моль · сек [19] и $v = 910 \frac{1{,}2 \cdot 10^{-4}}{1{,}85 \cdot 10^7} \cdot 11{,}05 = 0{,}65 \cdot 10^{-7}$ моль / л · сек. Такие скорости реакции лежат в пределах точности измерения[1].

Тот факт, что в начальной стадии полимеризации скорость послесветовой реакции сравнительно быстро затухает до нуля, показывает, что в отсутствие ω-полимера реакция кинетических разветвлений совсем не протекает или, может быть, протекает с ничтожной скоростью. Это позволяет предположить, что при полимеризации метилакрилата протекание реакции кинетических разветвлений связано не только со спецификой строения этого мономера, но также и со спецификой строения ω-полимера.

Отсутствие данных о строении ω-полимера не позволяет сделать какие-либо выводы о действительной роли этого полимера в процессе полимеризации.

Необходимо отметить, что реакция кинетических разветвлений при найденном значении $k_{\text{разв}}$ не может обеспечить образование сильно разветвленных или «сшитых» полимерных молекул, так как реакция передачи цепи ограничивает их рост. Действительно, предельная степень полимеризации полиметилакрилата при 25°, принимая для константы скорости реакции передачи цепи через молекулы мономера $k_{\text{пер}}$ значение [19] 0,06 л/моль · сек, равна $P_{\text{пред}} = \frac{k_{\text{р}}}{k_{\text{пер}}} = \frac{910}{0{,}06} = 15{,}15 \cdot 10^3$, и, следовательно, одно развет-

[1] В действительности скорость реакции кинетических разветвлений, повидимому, зависит от концентрации мономера в системе; поэтому скорость послесветовой полимеризации в начальной стадии реакции должна была бы быть еще выше.

вление кинетической цепи будет приходиться на $\frac{k_р / k_{разв}}{P_{пред}} = \frac{910/1{,}2 \cdot 10^{-4}}{15{,}15 \cdot 10^3} =$ $= 500$ полимерных молекул. Поэтому можно думать, что нерастворимость ω-полимера, по всей вероятности, связана с образованием поперечных связей за счет реакции передачи цепи через молекулы полимера, а не за счет реакции кинетических разветвлений.

Стирол

При инициировании полимеризации стирола светом прекращение облучения при глубине превращения, не превышающей 5—6%, вело к уменьшению скорости реакции практически до нуля уже через несколько десятков минут. Если же свет выключался после достижения глубины превращения 35—50%, то послесветовая полимеризация, вследствие уменьшения

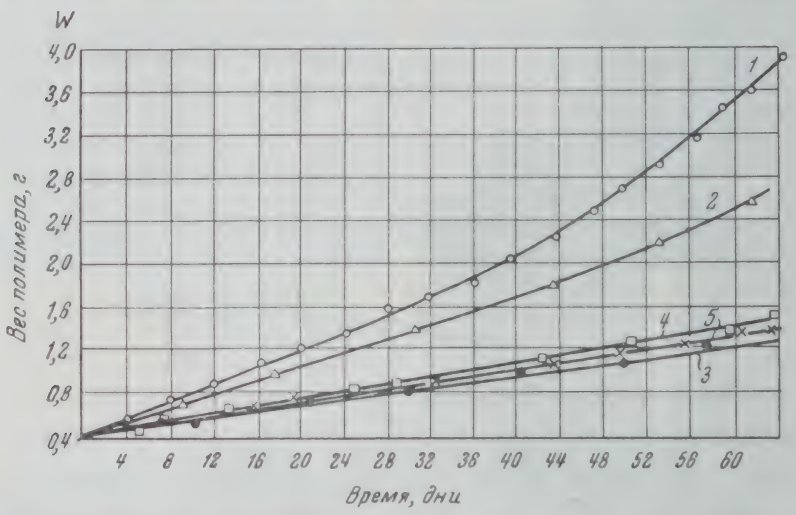


Рис. 8. Кинетика полимеризации стирола при 25° в присутствии различных зародышей:

1 — ω-сополимер стирол + дивинилбензол (1%); 2 — ω-сополимер стирол + дивинилбензол (0,1%); 3 — термическая полимеризация стирола; 4 — ω-полимер стирола; 5 — μ-сополимер стирол + дивинилбензол (1%);

константы скорости реакции обрыва, протекала в течение длительного времени, но всегда постепенно затухая. Полученные данные, а также тот факт, что при полимеризации стирола не происходит образование ω-полимера, дают основание считать, что при полимеризации этого мономера не протекают процессы, приводящие к образованию активных центров за счет мономерно-полимерной системы.

Но при проведении полимеризации стирола в присутствии небольшого количества *п*-дивинилбензола (0,1—1,0%) наряду с μ-формой сополимера, прозрачного, но нерастворимого благодаря наличию «дивинилбензольных мостиков», образуется также ω-сополимер, обладающий активными свойствами. На рис. 8 приведены кривые, показывающие течение полимеризации стирола на зародышах ω-сополимера (содержание дивинилбензола в смеси, использованной для получения зародышей: кривая *1*—1% и кривая *2*—0,1%). Кривая *5* на этом же рисунке показывает, что скорость полимеризации в присутствии μ-сополимера значительно меньше,

чем в присутствии ω-сополимера, и лишь немного превышает скорость термической полимеризации стирола (кривая *3*). ω-Полимер стирола, полученный при полимеризации стирола на зародыше ω-сополимера, практически не обладает активными свойствами по отношению к чистому стиролу (кривая *4*).

Сопоставление кривых *1* и *5* (рис. 8) показывает, что в случае системы стирол — дивинилбензол, так же как и в случае метилакрилата, реакция кинетических разветвлений протекает с заметной скоростью только в присутствии ω-сополимеров. Несколько бо́льшая скорость полимеризации стирола в присутствии μ-сополимера, по сравнению со скоростью термической полимеризации, объясняется, по всей вероятности, «застреванием» в сетке μ-сополимера полимерных радикалов, образовавшихся в результате термического инициирования.

Винилацетат

Исследование кинетики послесветовой полимеризации винилацетата показало, что при выключении света при небольшой глубине превращения (2—3%) скорость реакции уже через несколько минут уменьшается практически до нуля. Если же свет выключен при большой глубине превращения (30—50%), то послесветовая полимеризация протекает в течение длительного времени (несколько часов), но всегда с постепенно уменьшающейся скоростью.

Следует отметить, что при проведении полимеризации винилацетата до большой глубины превращения всегда образовывался нерастворимый полимер, что связано, повидимому, с образованием поперечных связей за счет реакции передачи цепи через полимер, но образование ω-полимера никогда не наблюдалось. Полученные данные показывают, что при полимеризации винилацетата не происходит образование активных центров в отсутствие инициатора за счет самой мономерно-полимерной системы.

Автор приносит глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР С. С. Медведеву и доктору химических наук Х. С. Багдасарьяну за интерес к настоящей работе и плодотворную дискуссию.

ВЫВОДЫ

1. Полимеризация стирола и винилацетата при малых скоростях инициирования и низких температурах протекает с постоянной скоростью до глубины превращения 25—30%, после чего, вследствие уменьшения константы скорости реакции обрыва, скорость реакции возрастает.

2. При фотополимеризации метилакрилата (в отсутствие ω-полимера), винилацетата и стирола ни при какой глубине не наблюдается послесветовой полимеризации, протекающей с постоянной или возрастающей скоростью, что свидетельствует о том, что при полимеризации этих мономеров не протекают процессы, приводящие к образованию активных центров за счет самой мономерно-полимерной системы.

3. Послесветовая полимеризация метилметакрилата протекает всегда с постепенно уменьшающейся скоростью, но длительность ее затухания уже в начальной стадии реакции (глубина превращения 1%) достигает сотен часов. На основании полученных данных высказано предположение, что протекание послесветовой полимеризации в случае этого мономера связано не только со спецификой строения его молекулы, но также и со спецификой фотоинициирования и вызвано, возможно, терми-

ческим распадом «фотоинициатора», образующегося из мономера под действием света.

4. Образование ω-полимера наблюдалось только при полимеризации метилакрилата и при совместной полимеризации стирола и *n*-дивинилбензола.

5. Полимеризация метилакрилата на ω-полимере метилакрилата протекает с постепенно возрастающей скоростью, причем течение реакции может быть описано уравнением

$$\frac{dW}{dt} = kW,$$

где W — вес ω-полимера. Энергия активации этой реакции 17 ккал/моль. При полимеризации стирола в присутствии ω-полимера метилакрилата также образуется ω-полимер, но течение реакции уже не может быть описано приведенным выше уравнением.

6. Скорость полимеризации стирола на ω-форме полимера, полученного при совместной полимеризации стирола и *n*-дивинилбензола, зависит от концентрации дивинилбензола, использованного для получения исходного ω-полимера, причем скорость полимеризации тем выше, чем выше концентрация дивинилбензола.

μ-Форма совместного полимера стирола и дивинилбензола не обладает активными свойствами.

7. На основании полученных результатов и имеющихся в литературе данных высказаны следующие предположения:

а) активность ω-полимеров (способность инициировать полимеризацию) связана с протеканием реакции кинетических разветвлений;

б) протекание реакции кинетических разветвлений связано не только с особенностями строения молекулы мономера, но также и с особенностями строения ω-полимера; в отсутствие ω-полимера реакция кинетических разветвлений не протекает с измеримой скоростью.

8. В настоящее время не ясно, с какими группами атомов, входящими в полимерную молекулу, связано образование активных центров в процессе ω-полимеризации метилакрилата, но сравнительно низкая энергия активации этой реакции (17 ккал/моль) показывает, что инициирование в этом случае не может происходить за счет раскрытия связей C=O карбоксильных групп полимерной молекулы, так как этот процесс представляет собой крайне эндотермическую реакцию ($Q \approx 50$ ккал/моль).

9. На основании полученных результатов нам представляется недостаточно обоснованным разделение винилсвых мономеров на мономеры, содержащие группировку C=C—C=O и полимеризующиеся по сложному, разветвленному механизму (метилметакрилат, метилакрилат), и на мономеры, не содержащие этой группировки и полимеризующиеся по простому механизму, без разветвлений (винилацетат, стирол).

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Шантарович. Диссертация, Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1950.
2. П. С. Шантарович, С. С. Медведев. Журн. физ. химии, **23**, 1426 (1949).
3. K. Pitzer. J. Am. Chem. Soc., **70**, 2140 (1948).
4. Х. С. Багдасарьян. Журн. физ. химии, **24**, 1326 (1950).
5. N. Grassie, E. Vance. Trans. Far. Soc., **49**, 184 (1953).
6. E. Bonsall, L. Valentine, H. Melville. Trans. Far. Soc., **49**, 686 (1953).

7. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева. Журн. физ. химии, **17**, 391 (1943).
8. R. Norrish, R. Smith. Nature, **150**, 336 (1942).
9. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart. J. Am. Chem. Soc., **73**, 5400 (1951).
10. G. Schulz, G. Harborth. Makromol. Chem., **1**, 106 (1948).
11. M. Matheson, E. Auer, E. Belilacqua, E. Hart. J. Am. Chem. Soc., **73**, 1700 (1951).
12. M. Matheson, E. Auer, E. Belilacqua, E. Hart. J. Am. Chem. Soc., **71**, 2610 (1949).
13. A. Eriksson. Acta Chem. Scand., **3**, 1 (1949).
14. Н. П. Песков, Е. М. Александрова-Прейс. Курс коллоидной химии. М., Госхимиздат, 1948.
15. F. Grün. Rubber Chem. Techn., **22**, 317 (1949).
16. M. Mackay., H. Melville. Trans. Far. Soc., **46**, 63 (1950).
17. C. Bamford, M. Dewar. Proc. Roy. Soc., **A197**, 356 (1949).
18. J. Devins, C. Winkler. Canad. J. Res., **B26**, 564 (1948).
19. Х. С. Багдасарьян. Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1950.

А. Д. АБКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Обширные исследования в области совместной полимеризации, выполненные в течение последних 10—12 лет, были в основном посвящены установлению количественных закономерностей, определяющих состав образующихся совместных полимеров и распределение мономерных единиц в макромолекуле. Данные состава были в дальнейшем использованы для рассмотрения проблемы об относительной реакционноспособности мономеров в зависимости от их химического строения.

Несмотря на значительную плодотворность выполненных в этом направлении исследований, проблема не могла быть рассмотрена всесторонне, поскольку из данных состава возможно получение сведений лишь об относительной реакционноспособности мономеров к радикалу данного типа.

Проблема может быть рассмотрена более полно, как это было показано нами ранее [1—4], на основе кинетических данных. Используемые в этом случае уравнения общей скорости совместной полимеризации позволяют получить информацию о кинетическом поведении мономеров при совместной полимеризации в зависимости от их поведения при раздельной полимеризации, а также найти ряд кинетических величин, необходимых для суждения об относительной реакционноспособности мономеров и их радикалов.

В данной работе рассматривается кинетический метод исследования и подвергаются обсуждению результаты, полученные на его основе.

ОБЩАЯ СКОРОСТЬ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ранее [1, 2] нами было описано уравнение (1), устанавливающее связь между скоростями совместной (ω) и раздельной (ω_a и ω_b) полимеризации мономеров A и B

$$\omega = (\lambda |A| + |B|)^{1/2} \frac{\omega_a \omega_b}{|c_0|^{3/2}} \left[\frac{\alpha |A|^2 + 2|A||B| + \beta |B|^2}{\omega_a \beta |B| + \lambda^{1/2} \omega_b \alpha |A|} \right]. \qquad (1)$$

Это уравнение получено после замены в уравнении общей скорости совместной полимеризации (2), выведенном [1] при допущении об одинаковой скорости рекомбинационного обрыва цепи для радикалов обоего типа, констант скоростей роста $k_{A \cdot A}$ и $k_{B \cdot B}$ соответствующими значениями из

уравнений (3) и (4) для скоростей раздельной полимеризации мономеров A и B.

$$-\frac{d(|A|+|B|)}{dt}=\omega=1{,}42\frac{k_{\text{и}}^{1/2}}{k_{\partial}^{1/2}}(\lambda|A|+|B|)^{1/2}|u|^{1/2}k_{\text{A}^{\cdot}\text{A}}\,k_{\text{B}^{\cdot}\text{B}}\times$$

$$\times\left[\frac{\alpha|A|^2+2|A||B|+\beta|B|^2}{k_{\text{A}^{\cdot}\text{A}}\,\beta|B|+k_{\text{B}^{\cdot}\text{B}}\,\alpha|A|}\right]; \qquad (2)$$

$$\omega_a=1{,}42\frac{k_{\text{и}}^{1/2}}{k_{\partial}^{1/2}}k_{\text{A}^{\cdot}\text{A}}|u|^{1/2}|c_0|^{3/2}; \qquad (3)$$

$$\omega_b=1{,}42\frac{k_{\text{и}}'^{1/2}}{k_{\partial}^{1/2}}k_{\text{B}^{\cdot}\text{B}}|u|^{1/2}|c_0|^{3/2}. \qquad (4)$$

В описанных уравнениях: $|A|$ и $|B|$ — количества мономеров A и B в объеме; $\alpha=\frac{k_{\text{A}^{\cdot}\text{A}}}{k_{\text{A}^{\cdot}\text{B}}}$ и $\beta=\frac{k_{\text{B}^{\cdot}\text{B}}}{k_{\text{B}^{\cdot}\text{A}}}$ — константы совместной полимеризации, характеризующие отношение констант скоростей взаимодействия радикала $A^{\cdot}$ и, соответственно, радикала $B^{\cdot}$ с мономерами A и B; $\lambda=\frac{k_{\text{и}}}{k_{\text{и}}'}$ — соотношение констант скоростей инициирования для мономера A и мономера B; $|c_0|$ — концентрация мономеров при раздельной и совместной полимеризации; $|u|$ — концентрация инициатора.

При выводе уравнений, описывающих скорость совместной полимеризации, были приняты, в соответствии с экспериментальными данными, две вероятные схемы инициирования, которые предусматривают образование начальных активных центров в результате взаимодействия инициатора (например, перекиси) с одной или двумя молекулами мономера обоего типа[1]. Первый случай приводит к мономолекулярному закону инициирования в отношении концентрации мономера, второй — к бимолекулярному. При реализации второго случая множитель $\frac{(\lambda|A|+|B|)^{1/2}}{|c_0|^{3/2}}$ в уравнении (1) принимает вид: $\frac{(\lambda|A|^2+|B|^2)^{1/2}}{|c_0|^2}$ [в уравнении (2) вместо $(\lambda|A|+|B|)^{1/2}$ записывается $(\lambda|A|^2+|B|^2)^{1/2}$.]

Уравнение (1) содержит одну неизвестную константу λ, которая может быть легко найдена из скоростей совместной полимеризации методом подбора. Константы α и β известны в настоящее время из данных состава для большого числа мономерных пар. Однако они могут быть также вычислены из кинетических данных.

Определение α и β из скоростей полимеризации особенно существенно в тех случаях, когда эти величины по тем или иным причинам не могут быть найдены из состава. Их определение производится при этом обычным графическим методом [6, 7] из уравнения (1), преобразованного при $c_0=1$ в уравнение (5), описывающее $\alpha=f(\beta)$ [2, 3]

$$\alpha=\frac{\omega_a}{\omega_b}\cdot\frac{|B|}{|A|}\cdot\frac{\beta(\omega-\varepsilon^{1/2}\omega_b|B|-2|A||B|\varepsilon^{1/2}\omega_a\omega_b)}{(\varepsilon^{1/2}\omega_a|A|-\lambda^{1/2}\omega_b)}, \qquad (5)$$

где $\varepsilon=(\lambda|A|+|B|)$, или $(\lambda|A|^2+|B|^2)$.

[1] Принятая схема инициирования не противоречит представлениям о мономолекулярном распаде перекиси на радикалы [5].

Наиболее существенной особенностью уравнения (1) является то, что оно позволяет вычислить скорости совместной полимеризации для любого соотношения компонентов в начальной смеси по скоростям раздельной полимеризации. Рассмотрение этого вопроса позволило установить, как это будет показано далее, наиболее типичные случаи кинетического поведения мономеров при совместной полимеризации в зависимости от их химического строения.

Пользуясь уравнением общей скорости совместной полимеризации (2), можно при известном λ, найденном, например, из (1), вычислить одну дополнительную константу — константу $\delta = \frac{k_{A^{\cdot}A}}{k_{B^{\cdot}B}}$, которая характеризует отношение констант скоростей элементарных актов раздельного роста цепи для мономеров A и B. В некоторых случаях константа δ может быть вычислена из выражения (6)[1]

$$\delta = \frac{\omega_a}{\omega_b \lambda^{1/2}}. \tag{6}$$

Значения определяемых при этом констант скоростей роста и инициирования цепи являются вполне достоверными для мономеров, не сильно отличающихся друг от друга по своему строению. Следует отметить, что значение констант скоростей роста и обрыва цепи, найденные различными авторами для одних и тех же мономеров другими методами, например по длительности жизни свободных радикалов, во многих случаях сильно отличаются друг от друга.

Как было указано выше, уравнение (1), устанавливающее связь между скоростями совместной и раздельной полимеризации, было выведено при предположении об одинаковой скорости рекомбинационного вида обрыва цепи. Существенный интерес представляет также рассмотрение кинетики с учетом различных скоростей обрыва цепи в соответствии с реакциями следующего вида:

$$\sim A^{\cdot} + \sim A^{\cdot} \xrightarrow{k_{\partial a}}$$
$$\sim A^{\cdot} + \sim B^{\cdot} \xrightarrow{k_{\partial ab}}$$
$$\sim B^{\cdot} + \sim B^{\cdot} \xrightarrow{k_{\partial b}}$$

В этом случае уравнение общей скорости совместной полимеризации принимает, как это было показано нами ранее [2], следующий вид:

$$-\frac{d(|A| + |B|)}{dt} = \omega =$$

$$= \frac{(\lambda|A| + |B|)^{1/2}\,\omega_a\,\omega_b\,(\alpha|A|^2 + 2|A||B| + \beta|B|^2)}{|c_0|^{3/2}\,(\lambda|A|^2\alpha^2\omega_b^2 + 2\theta\lambda^{1/2}\alpha\beta|A||B|\omega_a\omega_b + |B|^2\beta^2\omega_a^2)^{1/2}}. \tag{7}$$[2]

Уравнения (1) и (7) позволяют с достаточной степенью точности описать весь ход кривой скорость — состав для любой реальной бинарной системы. Однако в отличие от уравнения (1) уравнение (7) позволяет определить

---

[1] Константа δ иногда может быть найдена по точке максимума или минимума экспериментальной кривой скорость—состав [2].

[2] Уравнение (7) получено из уравнения общей скорости совместной поли-

одну дополнительную кинетическую величину — константу $\theta = \frac{k_{\partial ab}}{k_{\partial a}^{1/2} \cdot k_{\partial b}^{1/2}}$, характеризующую эффективность «перекрещенного» вида обрыва цепи. Определение этой величины весьма существенно для рассмотрения вопроса о реакционноспособности полимерных радикалов. Определение константы θ по скоростям полимеризации становится, как нам кажется, особенно перспективным при определении скоростей инициирования прямыми методами.

Для определения θ, а также λ из уравнения (7) достаточно иметь данные о скоростях совместной полимеризации ω_a и ω_b, а также о скоростях совместной полимеризации ω мономеров при различных соотношениях (константы сополимеризации α и β известны из данных состава).

По найденным значениям θ и λ может быть описана кривая скорость — состав во всем интервале соотношений мономерной смеси.

Методы определения константы θ, описанные в литературе [8—10], связаны с определением ряда кинетических величин, в частности параметров $\frac{k_{\text{обрыв}}^{1/2}}{k_{\text{рост}}}$ для мономеров различной природы. Обсуждению этого вопроса, а также рассмотрению ряда бинарных систем с учетом различных скоростей рекомбинационного обрыва цепи будет посвящено дополнительное сообщение.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОМЕРОВ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Результаты исследования состава совместных полимеров привели к выводу о том, что по отношению к радикалам любого типа наибольшей реакционноспособностью обладают мономеры, отличающиеся сопряженной системой двойных связей. Наоборот, мономеры с изолированной двойной связью обладают наименьшей склонностью к взаимодействию с радикалами [11].

Таким образом, было показано, что реакционноспособность по отношению к радикалам падает в ряду: бутадиен, стирол, метилметакрилат, метилакрилат, винилацетат, аллилацетат.

меризации, учитывающего три скорости обрыва цепи и имеющего следующий вид:

$$-\frac{d(|A|+|B|)}{dt} = \omega =$$

$$= \frac{1{,}42\, k_u^{1/2}\, |u|^{1/2} (\lambda |A| + |B|)^{1/2} (\alpha |A|^2 + 2|A||B| + \beta |B|^2)}{(\gamma_a^2 |A|^2 \alpha^2 + 2\theta \gamma_a \gamma_b \alpha\beta |A|\,|B| + \gamma_b^2 |B|^2 \beta^2)^{1/2}} \qquad (8)$$

после замены в нем параметров $\gamma_a = \frac{k_{\partial a}^{1/2}}{k_{\text{A}\cdot\text{A}}}$ и $\gamma_b = \frac{k_{\partial b}^{1/2}}{k_{\text{B}\cdot\text{B}}}$ их значениями из выражений для скоростей раздельной полимеризации мономеров A и B (было принято, что концентрация мономеров при раздельной и совместной полимеризации постоянная, т. е. $|A| + |B| = c_0 =$ пост.).

Уравнение (8), рассмотренное нами ранее [2], отличается от уравнений общей скорости совместной полимеризации, описанных в литературе [8], допущением иного механизма реакции инициирования

В соответствии с реакционноспособностями мономеров данной пары образующийся совместный полимер обогащен наиболее активным компонентом (B) по сравнению с любой начальной мономерной смесью. В этом случае ($\alpha < 1$, $\beta > 1$) полимерная частица состоит из длинных звеньев B и коротких звеньев A.

Часто преимущественное взаимодействие высокоактивного мономера с радикалом нарушается в системах вследствие полярного эффекта. В таких системах оба мономера предпочтительно реагируют с «чужим» радикалом, обусловливая чередование мономерных единиц в макромолекуле. Для систем, склонных к чередованию, $\alpha < 1$ и $\beta < 1$. По мере приближения α и β к нулю эффект чередования возрастает.

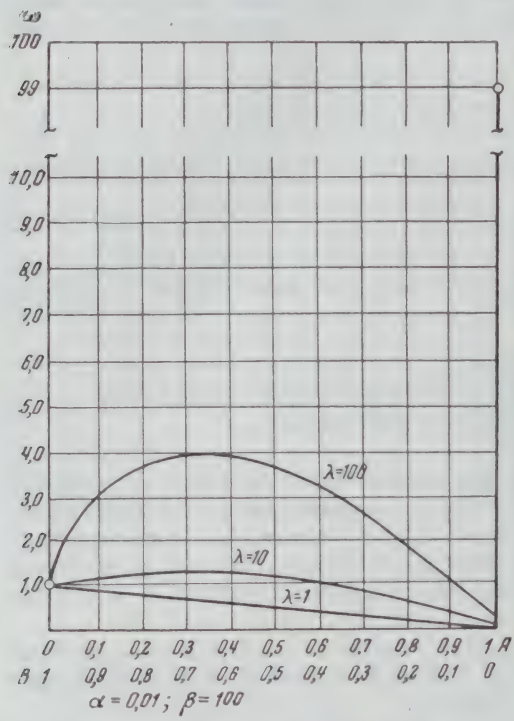


Рис. 1. Кривые зависимости скоростей полимеризации от начального состава мономерной смеси

Весьма существенно рассмотреть эти случаи на основании данных о скоростях процесса.

Вычисление скоростей совместной полимеризации по уравнению (1) при заданных ω_a и ω_b для мономеров различной природы приводит к следующим основным зависимостям.

1. Мономер B значительно более реакционноспособен, чем мономер A ($\alpha = 0{,}01$, $\beta = 100$).

Такой случай рассмотрен на рис. 1. Принято, что скорости раздельной полимеризации мономера A (ω_a) в 100 раз больше, чем мономера B (ω_b). На рис. 1 видно, что прибавление к мономеру A ничтожных количеств мономера B вызывает резкое ингибирование полимеризации. Так, прибавление 0,01 мол. доли компонента B уменьшает скорость полимеризации относительно скорости для чистого компонента A приблизительно в 2500 раз. По мере повышения концентрации компонента B скорость процесса увеличивается, медленно приближаясь к скорости его раздельной полимеризации. В таких случаях, как видно на рис. 1, на кривой скорость — состав возникает глубокий минимум.

В случае преимущественного инициирования ($\lambda \gg 1$) на одном из мономеров кривые могут иметь минимум и максимум.

2. Мономеры A и B предпочтительно реагируют с «чужим» радикалом ($\alpha < 1$, $\beta < 1$).

В этих случаях в зависимости от эффекта чередования скорость совместной полимеризации проходит через максимум, и, таким образом, становится больше скоростей полимеризации каждого мономера в отдельности (рис. 2), или, наоборот, уменьшается в зоне малых количеств

более реакционноспособного мономера B (рис. 3). При этом, однако, в отличие от систем, для которых $\alpha < 1$, $\beta > 1$, скорость совместной полимеризации на всем участке кривой всегда больше скорости полимеризации мономера B.

Рассмотренные случаи полностью подтверждаются экспериментально. Необходимо при этом отметить вполне удовлетворительное совпадение опытных данных с вычисленными по уравнению (1) во всех случаях, в частности при значительной разнице в активностях мономеров и радикалов, а также при различных полярных эффектах.

Для иллюстрации рассмотрим несколько примеров.

1. Хлористый винил (A) — бутадиен (B) ($\alpha = 0{,}035$; $\beta = 8{,}8$). При исследовании полимеризации хлористого винила Г. В. Ткаченко [12] было показано, что ничтожная примесь бутадиена вызывает сильное ингибирование полимеризации хлористого винила. Как видно на рис. 4, кривая скорость—состав мономерной смеси характеризуется наличием глубокого минимума.

2. Винилацетат (A) — стирол (B) ($\alpha = 0{,}02$; $\beta = 55$) [8]. Эти мономеры раздельно полимеризуются с достаточно высокой скоростью. Однако полимеризация винилацетата практически не имеет места в присутствии ничтожных количеств стирола (0,01 мол. доли). Как видно на рис. 5[1], на кривой скорость — состав мономерной смеси в зоне малых концентраций стирола возникает глубокий минимум. Скорость совместной полимеризации после достижения минимального значения медленно возрастает с увеличением концентрации стирола, приближаясь к скорости его раздельной полимеризации.

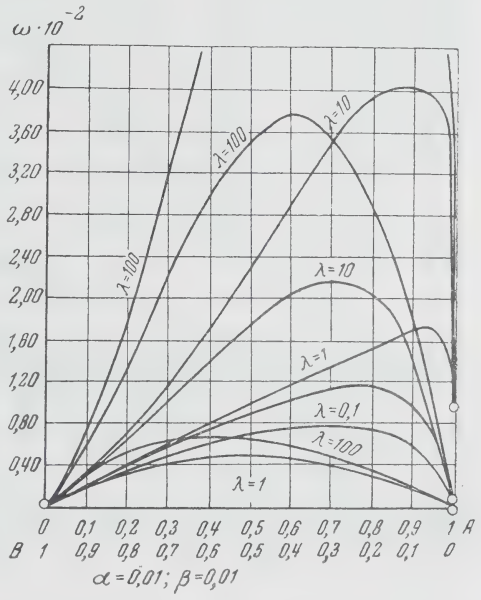


Рис. 2. Кривая зависимости скоростей полимеризации от начального состава мономерной смеси

3. Хлористый винил (A) — хлористый винилиден (B) ($\alpha = 0{,}20$; $\beta = 4{,}50$) [4]. Ранее нами было показано [2,4], что совместная полимеризация хлористого винила и хлористого винилидена протекает со скоростями, более низкими, чем скорости полимеризации каждого из мономеров в отдельности. Как видно из рис. 6, прибавление к хлористому винилу небольших количеств хлористого винилидена вызывает снижение скорости полимеризации, причем на кривой скорость—состав мономерной смеси возникает минимум.

4. Винилцианид (A) — стирол (B) ($\alpha = 0{,}03$; $\beta = 0{,}36$) [2].

При совместной полимеризации этих мономеров, как известно, наблюдается эффект чередования, обусловленный преимущественным взаимодействием радикалов с «чужим» мономером.

---

[1] Расчет кривой был выполнен нами по уравнению (1) на основании литературных данных [8].

Как было показано автором совместно с С. Н. Каменской [2], этот кинетический эффект проявляется в возрастании общей скорости совместной полимеризации при добавлении к стиролу малых количеств винилцианида. На рис. 7 видно, что в этом случае скорости совместной полимеризации выше скоростей раздельной полимеризации каждого из мономеров. Кривая скорость—состав мономерной смеси характеризуется наличием максимума.

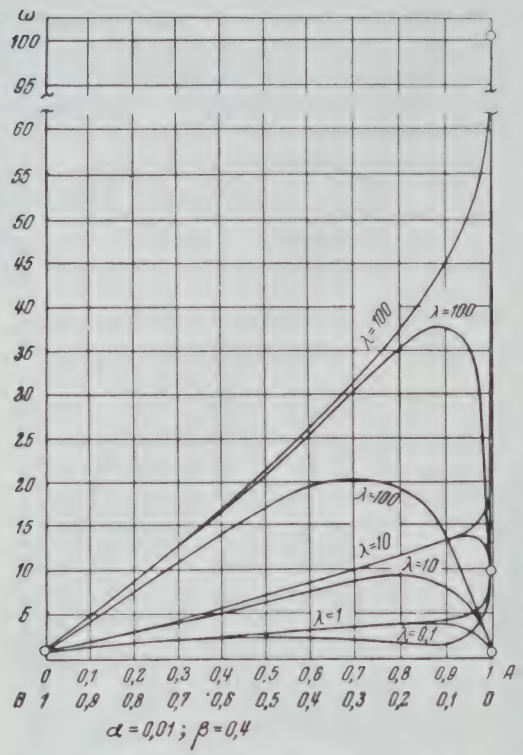


Рис. 3. Кривые зависимости скоростей полимеризации от начального состава мономерной смеси

5. Метилакрилат (A) — стирол (B) ($\alpha = 0{,}18$; $\beta = 0{,}75$) [13].

Как было показано ранее [2], эффект чередования мономеров при построении макромолекулы не во всех случаях проявляется в возникновении кинетического максимума. При значительном различии в скоростях раздельного роста скорость полимеризации в присутствии малых количеств компонента В может резко падать. Автором совместно с О. М. Медведевой было показано, что прибавление к метилакрилату малых количеств стирола (0,05 мол. доли) вызывает резкое ингибирование полимеризации метилакрилата. Однако, как это видно на рис. 8[1], вследствие факторов, обусловливающих преимущественное взаимодействие радикалов с «чужим» мономером, скорость совместной полимеризации, в отличие от систем 1, 2 и 3, всегда больше скорости раздельной полимеризации компонента В.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ МОНОМЕРОВ И РАДИКАЛОВ

Для обсуждения вопроса о факторах, обусловливающих указанные выше кинетические зависимости, могут быть использованы различные данные. Наибольший интерес при этом представляют удельные скорости элементарных актов роста цепи при раздельной и совместной полимеризации (табл. 1).

На основании этих данных могут быть сравнены скорости взаимодействия молекул данной природы с радикалами различного химиче-

[1] Расчет кривой скорость—состав в этом случае был выполнен по полному уравнению общей скорости совместной полимеризации, выведенному нами с учетом трех видов рекомбинационного обрыва [уравнение (7)].

Таблица 1

Абсолютные значения констант скоростей роста
(л/моль · сек при 50°)

Мономера	Радикал										
	МС	Б	И	С	ММ	НА	ВН	ВХ	МА	П-1	ВА
МС	3,9	—	—	—	1780	2000	—	—	—	—	—
Б	—	15	—	158	1000	7350	5880	10000	3×10^1	—	—
И	—	—	23,5	50	—	7830	—	—	—	—	—
С	—	10	14	39,6[б]	500	4000	3500	—	8400	—	7×10^5
ММ	8	20	—	79	250	1380	1220	—	—	—	5×10^5
НА	12,7	29	52	110	178	235	800	$1,75\times10^1$	—	—	12×10^1
ВН	—	8	—	21	100	260	294	1750	1800	—	—
ВХ	—	1,7	—	—	—	72	65	350[в]	—	167	$3,2\times10^1$
МА	—	20	—	53	—	—	294	4200	1508	—	$7,5\times10^4$
αП	—	—	—	—	—	—	—	310	—	—	—
βП	—	—	—	—	—	—	—	470	—	—	—
П-1	—	0,05	—	0,2	—	—	—	—	—	—	2080
ВА	—	—	—	0,72	12,5	59	—	210	170	—	7500

[а] Обозначения: МС — α-метилстирол; Б — бутадиен; И — изопрен; С — стирол; ММ — метилметакрилат; НА — нитрил акриловой кислоты; ВН — хлористый винилиден; ВХ — хлористый винил; МА — метилакрилат; αП — α-хлорпропилен; βП — β-хлорпропилен; П-1 — пентен-1; ВА — винилацетат.

[б] Значения констант скоростей раздельного роста взяты из литературных данных для следующих мономеров: стирол [14], метилакрилат [15], винилацетат [16]. Значения остальных констант вычислены автором, причем некоторые из них — на основании данных, полученных совместно с С. Н. Каменской и С. С. Медведевым [2, 3, 17]. Для вычисления констант скоростей совместного роста в ряде случаев использованы значения α и β из литературы [18].

[в] Значение константы скорости роста для хлористого винила, повидимому, занижено. Величина, приведенная в литературе [19], не согласуется с данными состава совместных полимеров и является завышенной.

ского строения и радикалов данного химического строения с молекулами различной природы. Результаты такой сравнительной характеристики для ряда соединений приведены в табл. 2.

Данные табл. 1 и 2 приводят к выводу, что активность радикалов возрастает в ряду: α-метилстирол, бутадиен, изопрен, стирол, метилметакрилат, винилцианид, хлористый винилиден, хлористый винил, метилакрилат, винилацетат (по реакционноспособности винилацетат и пентен-1, повидимому, весьма близки [3]).

Таким образом, наиболее активные мономеры образуют наименее активные радикалы.

Особенно существенно при этом то, что факторы (сопряжение связей), повышающие реакционноспособность мономеров, в еще большей степени, как это видно из табл. 2, уменьшают активность образующихся из них радикалов.

Этот результат становится понятным, если учесть, что в радикалах такого типа активность резко падает вследствие значительного эффекта сопряжения свободного электрона с другими связями в молекуле.

Таблица 2

Различие в скоростях взаимодействия мономеров и их радикалов

Мономер		Мономер *B* реагирует быстрее, чем *A* (в число раз)		Радикал *A*· реагирует быстрее, чем *B*· (в число раз)	
		с радикалами		с мономерами	
A	*B*	*A*·	*B*·	*A*	*B*
С	Б	4	1,5	4	10
НА	Б	50	0,5	5,2	500
ВХ	Б	28	8,5	200	650
НА	МС	16	0,3	8,5	515
НА	С	33	0,4	1,1	100
ММ	С	2	0,5	8	33
ВА	С	100	55	10×10^3	19×10^3
МА	С	5	0,8	28	210
НА	И	33	0,5	4,5	33
НА	ММ	6	1,4	1,4	6
ВХ	ВН	5	4	5	6
ВА	ВХ	4	1,7	33	930
ВА	НА	16	4	125	530

Вопрос о реакционноспособностях мономеров и радикалов был рассмотрен Х. С. Багдасарьяном [19]. Сравнивая вычисленные им значения энергий активации и величины $\Delta\varepsilon$[1], характеризующие экзотермичность реакций роста для радикалов и мономеров различного химического строения, Х. С. Багдасарьян показал, что с наибольшей экзотермичностью и наименьшей энергией активации протекают реакции присоединения к радикалам, отличающимся малым эффектом сопряжения связей (ВА·, МА·) молекул мономера с относительно высокой энергией сопряжения (Б, С). Наоборот, наименее экзотермичны (энергия активации наибольшая) акты роста радикалов, отличающиеся большим эффектом сопряжения (Б·, С·) с молекулами мономера, в которых эффект сопряжения мал (ВА, МА). Так как энергия сопряжения в мономере и его радикале меняется симбатно, то наиболее активные мономеры дают наименее активные радикалы.

В табл. 3 приведены значения $\Delta\varepsilon$ для некоторых реакций роста цепи.

Как видно из таблицы, экзотермичность актов роста уменьшается при переходе от винилацетатного радикала к стирольному (горизонтальные ряды) для мономеров: винилацетат, метилакрилат, стирол, бутадиен (вертикальный ряд).

Эти данные находятся в полном соответствии с выводами, сделанными нами на основании сравнительной оценки удельных скоростей различных актов роста цепи.

Из табл. 1 видно, что значения констант скоростей раздельного роста цепи увеличиваются в ряду: α-метилстирол, бутадиен, изопрен, стирол, метилметакрилат, винилцианид, хлористый винилиден, хлористый

[1] Тепловые эффекты различных реакций роста отличаются друг от друга на величину изменения энергии сопряжения связей $\Delta\varepsilon$.

Таблица 3

Экзотермичность некоторых реакций роста цепи (ккал) [19]

Мономер	Радикал		
	ВА	МА	С
Винилацетат	0	—8,0	—17,7
Метилакрилат	+ 5	—3	—12,7
Стирол	+12,9	+4,9	— 4,8
Бутадиен	+13,6	+5,6	— 4,1

винил, метилакрилат, винилацетат. В этом же ряду, как было показано выше, увеличивается и реакционноспособность соответствующих радикалов. Таким образом, при раздельной полимеризации сопряжение связей приводит к уменьшению скоростей элементарных актов роста цепи.

Эту зависимость легко понять, если учесть, что определяющим фактором в актах роста является реакционноспособность радикала. Вследствие этого при раздельной полимеризации скорости роста уменьшаются с увеличением реакционноспособности мономеров.

Установленные выше положения об активностях мономеров и радикалов и факторах, их определяющих, позволяют объяснить кинетические зависимости, описываемые уравнением (1).

Ранее было показано [12], что ничтожная примесь бутадиена к хлористому винилу вызывает резкое ингибирование полимеризации (рис. 4). Кривая скорость — состав мономерной смеси отличается наличием глубокого минимума в зоне малых концентраций бутадиена.

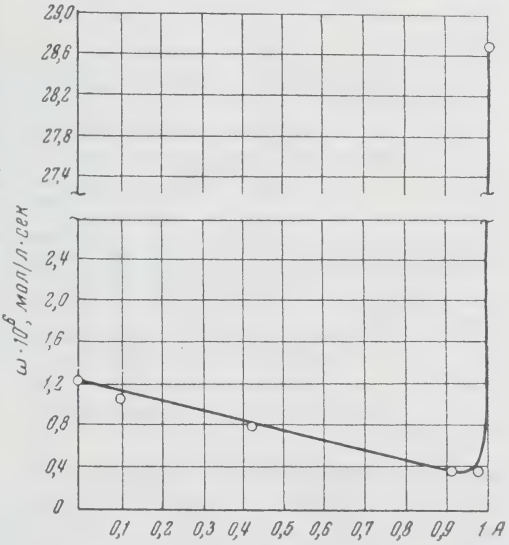


Рис. 4. Кривая зависимости скорости совместной полимеризации хлористого винила (*A*) и бутадиена от начального состава мономерной смеси.

Кривая рассчитана по уравнению (1) при $\lambda = 1$; ○ — эксперимент

Бутадиен как мономер более активен, чем хлористый винил, и значительно менее активен как радикал. Раздельная полимеризация хлористого винила, несмотря на малую активность его как мономера, оказывается достаточно большой вследствие высокой активности его радикала. Выше было показано, что определяющим фактором в актах роста является активность радикала. Полимеризация бутадиена протекает со скоростью, меньшей скорости полимеризации хлористого винила, в

связи с тем, что, несмотря на высокую активность бутадиена как мономера, его радикал мало активен.

Скорость раздельной полимеризации этих мономеров, как видно на рис. 4, значительно выше скоростей их совместной полимеризации. Бутадиен в этом случае является типичным ингибитором цепного процесса. Это происходит потому, что активный хлорвиниловый радикал реагирует с высокоактивной молекулой бутадиена с большей скоростью, чем с малоактивной молекулой хлористого винила. Несмотря на

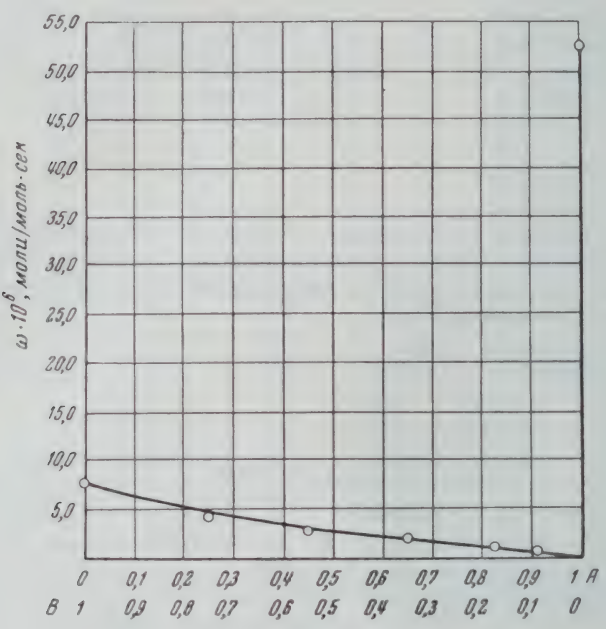


Рис. 5. Кривая зависимости скорости совместной полимеризации винилацетэта (*A*) и стирола от начального состава мономерной смеси.

Кривая рассчитана по уравнению (1), ○ — эксперимент

малую концентрацию бутадиена, в системе легко возникает малоактивный радикал аллильного типа, который очень плохо реагирует с малоактивными молекулами хлористого винила. Скорость же взаимодействия аллильного радикала с молекулой бутадиена весьма мала вследствие его малой концентрации в системе. При увеличении концентрации бутадиена скорость процесса увеличивается, достигая в чистом бутадиене скорости его раздельной полимеризации. Аналогичным образом объясняется ингибиционное действие (в еще большей степени, чем в первом случае) малых количеств стирола на полимеризацию винилацетата (рис. 5) или тормозящее действие хлористого винилидена на полимеризацию хлористого винила (рис. 6).

Рассмотренные случаи кинетического поведения мономеров находятся в полном соответствии с антибатностью активностей мономеров и радикалов.

Все они показывают, что скорость присоединения молекулы мономера к радикалу тем больше, чем больше активность мономера и чем больше активность радикала, и, наоборот, скорость тем мень-

ше, чем меньше активность мономера и чем меньше активность радикала.

Однако в ряде случаев эти кинетические зависимости нарушаются. Нарушение это проявляется в том, что с большей скоростью реагирует менее активный радикал с менее активным мономером, чем с более активным мономером. Такое «обращение» активностей обусловливает явление чередования при построении макромолекулы. Для систем такого типа, как известно, константы совместной полимеризации α и β меньше единицы.

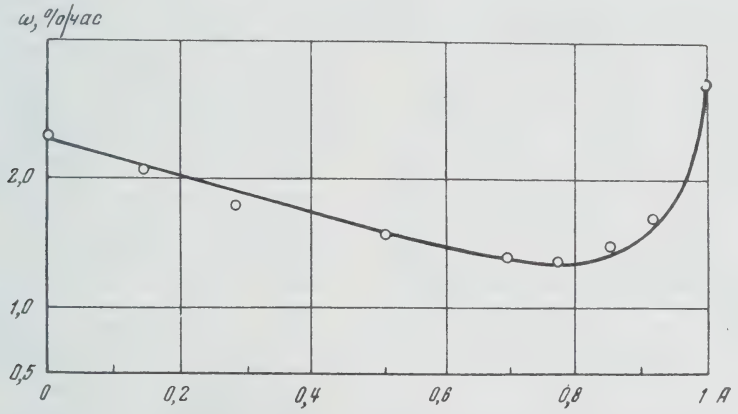


Рис. 6. Кривая зависимости скорости совместной полимеризации хлористого винила (A) и хлористого винилидена от начального состава мономерной смеси.

Кривая рассчитана по уравнению (1); ○ — эксперимент; 60°, перекись бензоила 1%

Нарушение положения об активности может быть проиллюстрировано при сравнении удельных скоростей актов раздельного и совместного роста. Рассмотрим в качестве примера следующие бинарные системы: бутадиен (Б) — винилцианид (НА), стирол (С) — винилцианид, изопрен (И) — винилцианид, стирол — метилакрилат (МА).

Реакции	$k_{рост}$	Реакции	$k_{рост}$	Реакции	$k_{рост}$	Реакции	$k_{рост}$
Б$^{\cdot}$ + Б	15	С$^{\cdot}$ + С	39,6	И$^{\cdot}$ + И	23,5	МА$^{\cdot}$ + МА	1508
НА$^{\cdot}$ + НА	235	С$^{\cdot}$ + НА	110	И$^{\cdot}$ + НА	52	С$^{\cdot}$ + МА	53
Б$^{\cdot}$ + НА	29	НА$^{\cdot}$ + С	4000	НА$^{\cdot}$ + И	7830	МА$^{\cdot}$ + С	8400
НА$^{\cdot}$ + Б	7350						

Из приведенных данных видно, что малоактивные радикалы бутадиена, изопрена и стирола с большей скоростью присоединяют молекулы менее активного мономера винилцианида, чем соответствующие молекулы более активных мономеров бутадиена, изопрена и стирола. Еще в большей степени отличаются друг от друга по активностям стирол и метилакрилат (как мономеры и особенно как радикалы). Однако и в том случае малоактивный радикал стирола с большей скоростью

присоединяет молекулу менее активного мономера — метилакрилата, чем более активного — стирола (вопрос о расположении названных мономеров и их радикалов в рядах активностей был рассмотрен нами выше).

Указанные явления «обращения» активностей наблюдаются обычно в тех случаях, когда реагирующие молекулы и радикалы содержат атомы или группы атомов, отличающиеся различным сродством к электрону. Для объяснения эффекта чередования различными авторами высказывались различные точки зрения [18]. Не останавливаясь в данной работе на их рассмотрении, отметим лишь, что широко обсуждаемое в литературе представление американских авторов [20] о том, что явление чередования обусловлено взаимодействием фиксированных электростатических зарядов в молекулах и радикалах в большинстве случаев не согласуется с экспериментальными данными.

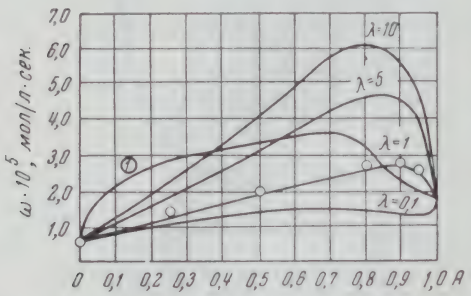


Рис. 7. Кривые зависимости скорости полимеризации винилцианида (A) и стирола от начального состава мономерной смеси.

Кривая рассчитана по уравнению (1); ○ — эксперимент

Наблюдающееся в некоторых случаях «обращение» кинетического эффекта может быть, как нам кажется, объяснено увеличением реакционноспособности радикала под влиянием «чужой» молекулы вследствие большей или меньшей локализации электрона в этом радикале. В случае такой локализации эффект сопряжения в радикале должен уменьшиться, что неизбежно приведет к значительному повышению его активности. Таким образом, в актах роста активность одного и того же радикала увеличивается при взаимодействии с «чужой» молекулой. Приведенные выше примеры реакций роста наглядно иллюстрируют это положение. Во всех этих случаях, следовательно, определяющим является обычная радикальная реакционноспособность. В зависимости от природы заместителей в молекуле и радикале, отличающихся различным сродством к электрону, активность радикала при взаимодействии с «чужой» молекулой может возрастать в большей или меньшей степени.

Факторами, обусловливающими преимущественное взаимодействие радикала с «чужим» мономером, и объясняется то, что при добавлении к винилцианиду стирола скорость полимеризации вначале, с увеличением его концентрации, возрастает и после достижения максимального значения постепенно падает, как это видно на рис. 7, стремясь к скорости раздельной полимеризации стирола для чистого мономера.

Выше было показано, что малые количества стирола вызывают резкое ингибирование полимеризации метилакрилата (рис. 8). Такой ингибиционный эффект обусловлен тем, что скорость взаимодействия малоактивной молекулы метилакрилата с легко возникающим в системе малоактивным радикалом стирола весьма мала. Однако эта скорость больше скорости взаимодействия того же малоактивного радикала стирола с высокоактивной молекулой стирола (вследствие причин, рассмотренных выше). Этим объясняется различие в кинетическом поведении системы стирол—метилакрилат, для которой скорость совместной полимеризации всегда больше скорости раздельной полимеризации стирола,

и системы стирол—винилацетат, для которой кривая скорость—состав мономерной смеси отличается глубоким минимумом.

Все случаи ингибированной полимеризации, рассмотренные нами ранее, имеют место при значительной разнице в активностях мономеров и обусловлены возникновением в системе малоактивных радикалов в результате реакций присоединения к активному радикалу высокоактивной молекулы мономера. Ингибиционный эффект, однако, возможен и в случае совместной полимеризации двух мономеров (малоактивных), мало отличающихся друг от друга по своим реакционноспособностям. В этом случае ингибиционный эффект обусловлен реакцией отрыва водорода или галоида и возникновением вследствие этого в системе малоактивных радикалов.

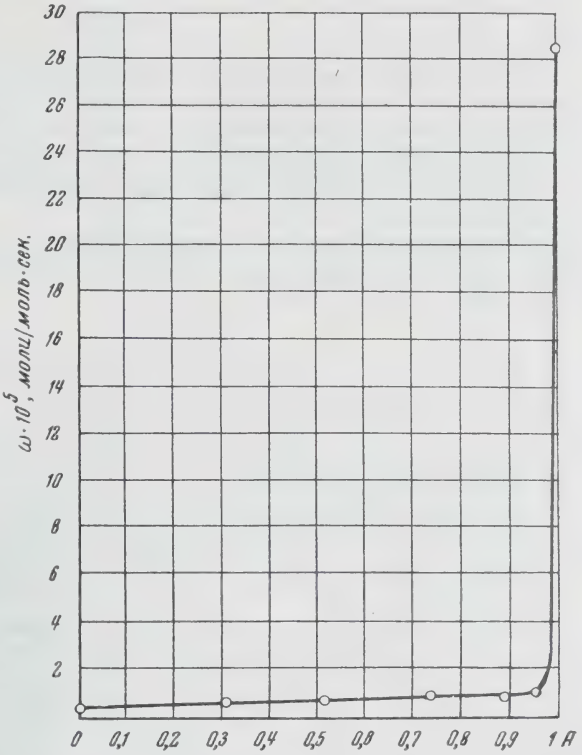


Рис. 8. Кривая зависимости скорости полимеризации метилакрилата (A) и стирола от начального состава мономерной смеси

Кривая рассчитана по уравнению (1); ○ — эксперимент

Такой случай был рассмотрен автором в совместной работе с С. Н. Каменской и С. С. Медведевым [3]. В цитированной работе было показано, что прибавление к винилацетату малых количеств пентена-1 или пентена-2 вызывает резкое ингибирование полимеризации винилацетата. Реакция ингибирования в этом случае обусловлена отрывом высокоактивным винилацетатным радикалом атома водорода от молекулы пентена. Возникающий при этом в системе малоактивный радикал аллильного типа очень плохо реагирует с малоактивной молекулой винилацетата.

Почти полная неспособность пентена к раздельной полимеризации, повидимому, также объясняется возникновением в результате отрыва пентеновым радикалом атома водорода от молекулы пентена. С образующимся при этом малоактивным радикалом аллильного типа малоактивная молекула пентена практически не реагирует.

В данной работе на основе результатов кинетического исследования был рассмотрен вопрос о скоростях взаимодействия радикалов с молекулами мономера в зависимости от их химического строения, причем основное внимание было уделено рассмотрению элементарных актов роста цепи. Однако этим не ограничиваются возможности рассмотренного кинетического метода исследования совместной полимеризации. В частности, этот метод позволяет получить данные для обсуждения некоторых вопросов инициирования, а также — реакций бимолекулярного

обрыва цепи для радикалов различной природы [2]. Эти вопросы не могут, однако, быть здесь рассмотрены.

Приношу благодарность члену-корреспонденту АН СССР С. С. Медведеву за ценные указания при обсуждении данной работы.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено уравнение, устанавливающее связь между скоростями совместной и раздельной полимеризации. Описаны основные случаи кинетического поведения мономеров при совместной полимеризации.

2. На основе кинетических данных, полученных при исследовании совместной полимеризации, дана сравнительная оценка активностей различных мономеров и их радикалов.

3. Рассмотрен вопрос о связи между поведением мономеров и радикалов при совместной и раздельной полимеризации и их химическим строением.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин. ДАН СССР, **75**, 3, 403 (1950).
2. А. Д. Абкин. Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1951.
3. А. Д. Абкин, С. Н. Каменская, С. С. Медведев. Журн. физ. химии, **27**, 1604 (1953).
4. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская. Журн. физ. химии, **27**, 10, 1516 (1953).
5. J. Franck, E. Rabinowitsch. Trans. Far. Soc., **30**, 120 (1934).
6. Mago, Lewis. J. Am. Chem. Soc. **66**, 1595 (1944).
7. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев. Журн. физ. химии, **21**, 1269 (1947).
8. Walling. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1930 (1949).
9. Melville, Valentine. Proc. Roy. Soc., **A200**, 337, 358 (1950).
10. Surrya Kumar Das, Santi R. Palit. Chem. a. Ind., **5**, 129 (1954).
11. K. Nozaki. J. Polymer. Sci., **1**, 544 (1946).
12. Г. В. Ткаченко. Диссертация. Ин-т тонкой хим. технологии, 1951.
13. Alfrey, Merz, Mark. J. Polymer, Sci., **1**, 37 (1946).
14. Bamford, Dewar. Proc. Roy. Soc., **A 192**, 309 (1948).
15. Matheson, Auer, Bevilacqua, Hart. J. Am. Chem. Soc., **73**, 5395 (1951).
16. Х. С. Багдасарьян. Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1950.
17. А. Д. Абкин, С. Н. Каменская, С. С. Медведев. ДАН СССР, 88, 269 (1953).
18. Mago, Walling. Chem. Rev., 46, 218 (1950).
19. Х. С. Багдасарьян. Журн. физ. химии, **23**, 11, 1375 (1949).
20. Alfrey, Price. J. Polymer Sci., **2**, 542 (1947).

С. М. СКУРАТОВ, А. А. СТРЕПИХЕЕВ, В. В. ВОЕВОДСКИЙ,
Е. Н. КАНАРСКАЯ, Р. С. МУРОМОВА, Н. В. ФОК

КИНЕТИКА И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ (ε-КАПРОЛАКТАМ и *r*-ЭНАНТОЛАКТАМ)

В работе проведено подробное исследование кинетики и измерен тепловой эффект реакции полимеризации ε-капролактама и *r*-энантолактама, протекающей под действием активатора — воды и кислотных и щелочных катализаторов.

Для исследования применен двойной калориметр высокой калориметрической чувствительности (~0,02 кал/мин), позволивший проводить измерения малых количеств тепла (1,5—15 кал/час) в течение длительного времени (до 24 час.) при высокой температуре (200—240°). Скорость выделения тепла являлась мерой скорости реакции полимеризации. Интегрированием кинетических кривых находился тепловой эффект реакции.

Исследована кинетика реакции полимеризации ε-капролактама и φ-энантолактама с различной концентрацией воды (3,0; 4,5; 5,9; 8,7 и 11,4 мол. %) в интервале температур 200—240°. Кроме того, исследована кинетика полимеризации ε-капролактама с 4,5 мол. % воды и различным количеством кислотных (масляная и фосфорная кислоты) и основных (н. первичный бутиламин и гидроокись натрия) катализаторов в интервале температур 210—230°. На основании полученных кинетических данных предложена вероятная схема процесса. Математический анализ этой схемы приводит к результатам, находящимся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Теплота полимеризации ε-капролактама найдена равной 3,27 ккал/моль, а φ-энантолактама — 5,19 ккал/моль и находится в хорошем совпадении с калориметрически определенными теплотами полимеризации по теплотам горения полимера и мономера.

Работа опубликована:

1. Калориметрическое исследование реакции полимеризации ε-капролактама. Коллоид. журн., **14**, № 3, 185 (1952).

2. Кинетика и тепловой эффект реакции полимеризации капролактама. ДАН СССР, **86**, № 6 (1952).

3. О механизме и кинетике полимеризации ε-капролактама. Уч. зап. МГУ, вып. 164, стр. 87, 1953.

4. Катализ реакции полимеризации ε-капролактама кислотами. ДАН СССР, **95**, № 3 (1954).

5. Катализ реакции полимеризации ε-капролактама основаниями. ДАН СССР, **95**, № 4 (1954).

6. Кинетика и тепловой эффект реакции полимеризации φ-энантолактама. ДАН СССР, **95**, № 5 (1954).

О. А. ЧАЛТЫКЯН

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Важная роль перекисей в процессах, протекающих в природе, и в реакциях, имеющих промышленное применение, установлена работами А. Н. Баха, Н. Н. Семенова, С. С. Медведева и многих других исследователей [1—5]. Выяснению роли перекисей в упомянутых реакциях в значительной степени способствуют исследования кинетики и механизма взаимодействия перекисей с соединениями различных классов. Одним из классов соединений, легко вступающих в реакции с перекисями, являются амины. Интерес к аминам оправдывается еще и тем, что они часто входят в состав комбинированных инициаторов полимеризационных процессов.

Исследованием механизма взаимодействия аминов с органическими перекисями начал заниматься С. П. Гамбарян [6] еще с 1909 г. Эти исследования позже были продолжены им и его сотрудниками в Ереванском государственном университете [7—12]. Вопреки мнению А. Байера, С. П. Гамбарян придерживался взгляда, что при взаимодействии с аминами (и другими соединениями) органические перекиси расщепляются симметрично — по месту наиболее слабой перекисной связи, образуя в качестве первичных стабильных продуктов реакции (с аминами) кислоту и производные гидроксиламина [6,7] по схеме

$$R\cdot\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot R+R'_2NH\rightarrow RCOOH+R_2'N-O-COR.$$

Последние, в некоторых случаях, способны распадаться на свободные радикалы [8] или подвергаться «внутримолекулярным» перегруппировкам.

В дальнейшем рядом исследователей было показано [3, 4], что перекиси, действительно, расщепляясь по месту перекисной связи, генерируют свободные радикалы, способные инициировать многочисленные цепные реакции [13—16].

Серия наших работ, начатых еще при С. П. Гамбаряне и продолженных впоследствии, посвящена исследованию кинетики и механизма реакций перекисей с аминами в растворах. В настоящей статье изложены основные результаты этих работ.

В ранних исследованиях нами было установлено, что скорость реакции перекиси бензоила с диэтиловым, дипропиловым, диизобутиловым, дибутиловым аминами и пиперидином в разбавленных эфирных раство-

рах при 20° удовлетворительно описывается уравнением второго порядка, причем величина константы скорости зависит от строения радикалов, связанных с азотом амина. С удлинением цепи радикалов скорость реакции уменьшается, а при замыкании радикалов амина в кольцо (случай пиперидина) скорость реакции резко (~15 раз) увеличивается [11].

Реакции дибензилового и дифенилового аминов с перекисью бензоила осложняются побочными процессами. В первом случае наряду с основным продуктом по схеме С. П. Гамбаряна О-бензоил-N-дибензилгидроксиламином $(C_6H_5CH_2)_2 \cdot N—O \cdot COC_6H_5$ получается также бензилиденбензиламин $C_6H_5CH_2 \cdot N=CHC_6H_5$, а во втором случае вместо ожидаемого О-бензоил-N-дифенилгидроксиламина $C_6H_5COO \cdot N \cdot (C_6H_5)_2$ получаются N-бензоил-о-оксидифениламин $C_6H_5CON—C_6H_4—OH$ и другие, неидентифицированные продукты, по предположению С. П. Гамбаряна N-бензоил-*p*-оксидифениламин.

С. П. Гамбаряном и О. А. Чалтыкяном было установлено также, что первичный продукт взаимодействия дибензилового амина с перекисью бензоила — О-бензоил-N-дибензилгидроксиламин при нагревании ксилольного раствора последнего распадается на бензилиденбензиламин и бензойную кислоту [8].

$$(C_6H_5CH_2)_2N — O — COC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5CH_2)(C_6H_5CH)N + C_6H_5COOH.$$

Нашими более поздними работами, выполненными совместно с Е. Н. Атанасян, А. С. Саркисян, Н. М. Бейлеряном и Д. Гайбакяном, установлено:

1) Энергия активации реакций перекиси бензоила с диэтиловым [17] и дибутиловым аминами значительно ниже (10,4 и 15 ккал/моль) энергии активации спонтанного распада перекиси бензоила (29,6 ккал/моль), определенной Х. С. Багдасарьяном и Р. И. Милютинской [18].

2) Порядок скорости реакции меняется при повышении концентраций перекиси и амина в растворе и при изменении характера растворителя [19]. При внесении перекиси бензоила в чистый диэтиловый амин реакция при комнатной температуре протекает весьма бурно.

Нозаки и Бартлетт [20] также наблюдали взрывной распад перекиси бензоила в чистых анилине, триэтиламине и других аминах.

3) Порядок реакции дифениламина с перекисью бензоила в ацетоновом и бензольном растворах, даже при умеренных и низких концентрациях реагентов, не второй, а дробный — равен 1,6 — первый относительно перекиси и ~0,6 относительно амина.

Изложенные факты могли бы быть объяснены только допущением радикально-цепного механизма изучаемых реакций с участием свободных бензоатных радикалов (для комнатных температур) и радикалов $R_2N^{\cdot}$.

Возникновение свободных радикалов R_2N—было экспериментально доказано нами на примере реакции дифениламина с перекисью бензоила, так как в этом случае свободным радикалом является дифенилазот, методы идентификации которого хорошо известны [21].

Идентификация свободного радикала дифенилазота возможна двояким путем: цветной реакцией с серной кислотой и поглощением окиси азота. При взаимодействии свободного радикала дифенилазота (возникшего при диссоциации тетрафенилгидразина) с серной кислотой образуется зеленовато-фиолетовый дифенилдифенохиноидиимоний сульфат $[C_6H_5-N=$ $=$ $=$ $= NH \cdot C_6H_5]SO_4H$. При сливании ацетоновых (и бензольных) растворов дифениламина, а также перекиси бензоила в отдельности с серной кислотой растворы не меняли свою окраску. Но достаточно было смешать один раствор с другим, как сейчас же появлялась слабая, быстро сгущающаяся зеленовато-фиолетовая окраска.

Возникновение свободного радикала дифенилазота в результате взаимодействия дифениламина с перекисью бензоила нами установлено также поглощением окиси азота реагирующей системой. Ацетоновые (и бензольные) растворы перекиси бензоила, а также дифениламина в отдельности не поглощают окись азота (не считая незначительного растворения последнего). Однако при смешении этих растворов (в погруженной в термостат колбе с двумя сообщающимися отделениями, соединенной с газовой бюреткой, наполненной окисью азота) сейчас же начинается быстрое поглощение окиси азота реагирующей системой. Само собой разумеется, что до смешения растворы замораживались, многократно откачивались и промывались чистым азотом и затем только приводились в соприкосновение с окисью азота. Растворы с реагентами смешивались друг с другом после того, как в течение 1 часа не наблюдалось сколько-нибудь заметного изменения объема газа в газовой бюретке при постоянной температуре реактора и бюретки.

Нашими опытами установлено, что скорость поглощения окиси азота реагирующей системой возрастает при повышении концентраций как дифениламина, так и перекиси бензоила. Хотя эти данные в условиях наших опытов не строго воспроизводимы, но наблюдаемая зависимость скорости поглощения окиси азота близка к пропорциональности последней корню квадратному из концентраций как амина, так и перекиси.

С повышением температуры скорость поглощения окиси азота возрастает экспоненциально (в температурном интервале 20—50°). Из данных предварительных опытов определения температурной зависимости скорости поглощения окиси азота реагирующей системой перекись бензоила—дифениламин в ацетоновом растворе было оценено значение энергии активации этого процесса, равное $12 \pm 1{,}8$ ккал/моль. При поглощении окиси азота реакция останавливается на стадии образования дифенилнитрозамина, т. е. окись азота оказывает ингибирующее действие на основную реакцию между перекисью бензоила и дифениламином.

Изложенные результаты опытов бесспорно доказывают промежуточное образование свободных радикалов R_2N- при взаимодействии перекиси бензоила со вторичными аминами.

Механизм взаимодействия вторичных аминов с перекисью бензоила можно было бы представить следующими двумя радикально-цепными схемами:

I. 1) $(PhCOO)_2 \rightarrow 2PhCOO-$, $q_1 \approx -30$ ккал$=\varepsilon$

(реакция зарождения цепи)

2) $PhCOO- + R_2NH \rightarrow PhCOOH + R_2N-$, $q_2 \approx 27$ ккал

3) $R_2N- + (PhCOO)_2 \rightarrow R_2N-OCOPh + PhCOO-$, $q_3 \approx 31$ ккал

(реакции продолжения цепи)

4) $2PhCOO \longrightarrow (PhCOO)_2$, $q_4 \cong 30$ ккал

5) $PhCOO - + R_2N - \rightarrow R_2N - OCOPh$, $q_5 \cong 61$ ккал

6) $2R_2N \longrightarrow R_2N - NR_2$, $q_6 \cong 27$ ккал

(реакции обрыва цепи)

II. 1) $(PhCOO)_2 + R_2NH \rightarrow PhCOOH + PhCOO - + R_2N -$

2) $PhCOO - + R_2NH \rightarrow PhCOOH + R_2N -$

и т. д., как в схеме I.

Обе схемы отличаются друг от друга только реакцией зарождения цепи. В первом случае цепь зарождается реакцией спонтанного распада перекиси, требующей довольно значительной затраты энергии, между тем как во втором случае цепь зарождается реакцией между валентно насыщенными молекулами перекиси бензоила и амина. Остальные реакции обеих схем развития и обрыва цепей одни и те же. Они энергетически выгодны, так как энергии активации радикально-молекулярных реакций низки и каждый элементарный акт экзотермичен (тепловые эффекты элементарных актов рассчитаны из средних энергий соответствующих связей). Обе схемы необходимо дополнить еще элементарными актами взаимодействия свободных радикалов с молекулами растворителя, приводящими либо к передаче, либо к обрыву цепей.

Данные опытов по поглощению окиси азота реагирующей системой дифениламин — перекись бензоила могут быть экспериментальным критерием выбора между двумя схемами.

В присутствии окиси азота приведенные выше схемы реакций преобразуются в следующие:

I. 1) $(PhCOO)_2 \rightarrow 2PhCOO -$

2) $PhCOO - + R_2NH \rightarrow R_2N - + PhCOOH$

3) $R_2N - + NO \rightarrow R_2N - NO$

II. 1) $(PhCOO)_2 + R_2NH \rightarrow PhCOOH + PhCOO - + R_2N -$

2) $PhCOO - + R_2NH \rightarrow PhCOOH + R_2N -$

3) $R_2N - + NO \rightarrow R_2N - NO$

В обоих случаях реакция завершается стадией образования нитрозамина. Так как в обеих схемах энергии активации радикально-молекулярных актов (2) и (3) очень низки, то скорость поглощения окиси азота должна зависеть от энергии активации первичного элементарного акта (1), т. е. по схеме I от энергии активации распада перекиси, равной ~ 30 ккал/моль, по схеме II от энергии активации реакции между валентно насыщенными молекулами амина и перекиси. Энергия активации взаимодействия дифениламина с перекисью бензоила, определенная Х. С. Багдасарьяном и Р. И. Милютинской [18], равна 12,7 ккал/моль. Энергия активации поглощения окиси азота, определенная нами, равна $12 \pm 1{,}8$ ккал/моль.

Ясно, что наши данные говорят в пользу схемы II, если речь идет о взаимодействии перекиси бензоила со вторичными аминами при температурах, не превышающих 50°.

Не в пользу схемы I при температурах ниже 50° говорит и тот факт, что инициирование полимеризации одной перекисью бензоила не наблюдается при этих температурах.

Суммарный порядок реакции взаимодействия перекиси с аминами, согласно схеме, зависит от того, какая из реакций обрыва или передачи цепи доминирует и какова относительная активность возникших в результате элементарных актов свободных радикалов.

Предлагаемая нами схема объясняет также кажущиеся отклонения от суммарной схемы С. П. Гамбаряна

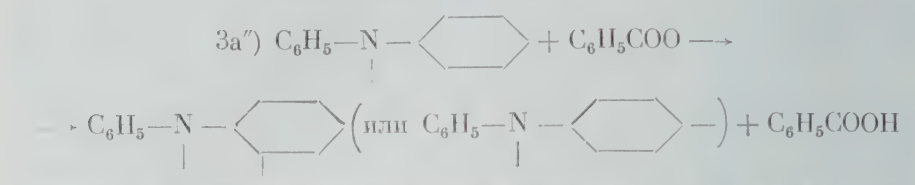
$$R_2NH + (PhCOO)_2 \rightarrow R_2NOCOPh + PhCOOH$$

в упомянутых выше случаях дибензиламина и дифениламина

$$3a')\ C_6H_5CH_2 \cdot N \cdot CH_2C_6H_5 + C_6H_5COO \longrightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH_2 - N = CH - C_6H_5 + C_6H_5COOH$$

(образование бензилиденбензиламина наряду с основным продуктом С. П. Гамбаряна и термический распад последнего продукта на бензойную кислоту и бензилиденбензиламин);



(образование *о*-оксисоединения, изолированного С. П. Гамбаряном, и *р*-оксисоединения, предполагаемого им же в неидентифицированных продуктах реакции дифениламина с перекисью бензоила).

Реакции (3а′) и (3а″) являются реакциями взаимодействия между свободными радикалами, возникшими в промежуточных стадиях реакции перекиси с аминами.

В заключение необходимо отметить, что влияние растворителей на скорость и механизм взаимодействия перекиси с аминами сказывается в нескольких направлениях. Влияние первого рода связано с основностью амина и растворителя. Так как в результате реакции перекиси и амина образуется кислота, то в зависимости от характера растворителя (основной, амфипротический, апротический) и основности амина активная по отношению к перекиси концентрация амина может меняться во времени, и поэтому в апротических и амфипротических растворителях наблюдается самоторможение реакции продуктом ее — кислотой [19] (например, наблюденное нами самоторможение реакции диэтилового амина с перекисью бензоила в ацетоновом и бензольном растворах и отсутствие самоторможения в эфирном растворе).

Влияние растворителя второго рода, еще недостаточно изученного нами, обусловлено характером взаимодействия растворителя со свободными радикалами, возникающими в элементарных актах реакции перекиси с аминами.

Наконец, необходимо считаться с влиянием растворителя третьего рода, обусловленного характером взаимодействия между молекулами последнего и реагирующих компонентов, приводящих к изменению реакционноспособности реагентов.

ВЫВОДЫ

1. Скорость реакции вторичных аминов с перекисью бензоила зависит от строения радикалов амина. С удлинением цепи радикалов скорость реакции уменьшается. Замыкание цепи радикалов в кольцо приводит к увеличению скорости реакции.

2. Порядок скорости взаимодействия перекиси бензоила со вторичными аминами меняется в зависимости от концентрации реагентов и природы растворителя.

3. В случаях дибензиламина и дифениламина наблюдается отклонение от суммарной схемы С. П. Гамбаряна, объяснимое взаимодействием между свободными радикалами, возникшими в результате реакции амина с перекисью.

4. На примере реакции дифениламина с перекисью бензоила экспериментально установлено промежуточное образование свободного радикала дифенилазота.

5. Дана схема радикально-цепного механизма реакции вторичных аминов с перекисью бензоила.

6. Значение энергии активации поглощения окиси азота реагирующей системой дифениламин — перекись бензоила указывает на то, что первичным актом зарождения цепи является реакция между валентно насыщенными молекулами дифениламина и перекиси.

7. Обнаружен эффект самоторможения реакции продуктом ее — кислотой в растворителях апротического и амфипротического характера. Сделано общее заключение относительно природы влияния растворителей на скорость и механизм взаимодействия перекиси бензоила со вторичными аминами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Бах. Собрание трудов по химии и биохимии. М., Изд-во АН СССР, 1950.
2. Н. Н. Семенов. Цепные реакции, Л., Госхимтехиздат, 1934.
3. С. С. Медведев, П. Цейтлин. Журн. физ. химии, **18**, 13 (1944).
4. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Алексеева. Журн. физ. химии, **17**, 391 (1943).
5. Б. В. Айвазов, Н. П. Кейер, М. Б. Нейман. Журн. физ. химии, **14**, 1535 (1940).
6. С. П. Гамбарян. Ber., **42**, 4003 (1909).
7. С. П. Гамбарян. Изв. Гос. ун-та АрмССР, **1**, 170 (1925); Ber., **55**, 1755 (1925).
8. С. П. Гамбарян, О. А. Чалтыкян. Ber., **60**, 390 (1927).
9. С. П. Гамбарян, О. А. Чалтыкян, А. Бабаян. Изв. Ин-та наук АрмССР, 265 (1931).
10. С. П. Гамбарян, Л. Казарян. Журн. общ. химии, **3**, 222 (1933).
11. О. А. Чалтыкян. Изв. Гос. ун-та АрмССР, **5**, 253 (1930).
12. С. Сапонджян. Диссертация. Хим. ин-т АН АрмССР. Ереван, 1947.
13. Kharash, Mayo. J. Am. Chem. Soc., **55**, 2468 (1933).
14. Hey, Waters. Chem. Rev., **21**, 202 (1937).
15. Kharash, Engelmann, Mayo. J. Org. Chem., **2**, 288 (1937).
16. Mayo, Walling. Chem. Rev., **27**, 351 (1940).
17. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, А. С. Саркисян. ДАН АрмССР, **15**, 1, 23 (1952).
18. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская. Журн. физ. химии, **27**, 3, 420 (1953).
19. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, А. С. Саркисян. ДАН АрмССР, **15**, 2, 41 (1952).
20. K. Nozaki, P. D. Bartlett. J. Am. Chem. Soc., **68**, 1686 (1946).
21. Л. Гаттерман, Г. Виланд. Практические работы по органической химии, Госхимиздат, 1948.

А. И. РОЗЛОВСКИЙ

КИНЕТИКА ТЕМНОВОЙ РЕАКЦИИ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ $H_2 + Cl_2$

Уже давно было высказано предположение [1, 2], что при протекании темновой реакции хлороводородной смеси осуществляется равновесная диссоциация хлора; при этом для скорости реакции w получается выражение

$$w = \frac{dn_{HCl}}{dt} = -2\frac{dn_{H_2}}{dt} = 2K_{Cl_2}k_1 n_{H_2}\sqrt{n_{Cl_2}}, \qquad (1)$$

где n — концентрация; t — время; $K_{Cl_2} = n_{Cl}/\sqrt{n_{Cl_2}}$ — константа диссоциации хлора; k_1 — константа скорости медленной стадии процесса — реакции $Cl + H_2$, энергия активации которой 6 ккал/моль.

Интегрируя, находим для стехиометрической смеси

$$\beta = \frac{n_{H_2}}{n^0_{H_2}} = \frac{1}{\left(k_w\sqrt{n^0_{H_2}}\,t+1\right)^2}, \qquad (2)$$

где n^0 — начальная концентрация; $k_w = \frac{1}{2}K_{Cl_2}k_1$. Определяя k_1 по числу соударений $Cl + H_2$, а K_{Cl_2} — из термодинамических данных [3], можно вычислить как абсолютное значение k_w, так и эффективную энергию активации, которая оказывается равной 34,7 ккал/моль.

Обрабатывая данные А. М. Маркевича [4], измерявшего количество стехиометрической хлороводородной смеси, прореагировавшей за определенный промежуток времени, мы вычислили по уравнению [2] ряд экспериментальных значений $k_{w\,(эксп)}$. Опыт показывает, что при постоянной температуре величина $k_{w\,(эксп)}$ сохраняет удовлетворительное постоянство в интервале изменения давления в 3,8 раза и времени реакции в 2 раза и не зависит от количества образовавшегося хлористого водорода.

В координатах $\lg k_w - \frac{1}{T}$ (T — температура) точки удовлетворительно укладываются на прямую (рис. 1), из которой находится эффективное значение энергии активации $A_{эф} = 35{,}4$ ккал/моль, в полном согласии с теоретическим значением. Отношение $\frac{k_{w(выч)}}{k_{w(эксп)}}$ не обнаруживает систематического изменения и равно примерно 10. Для абсолютных значений скорости реакции такое согласие теоретических и экспериментальных значений вполне удовлетворительно, поскольку значения k_1 ненадежны.

Итак, опыт подтверждает предположение о равновесной диссоциации хлора при реакции. Оно логически вытекает из неразветвленного цепного механизма реакции в отсутствие внешнего источника активных центров. В то же время их дополнительное по сравнению с нереагирующими га-

зами уничтожение возможно только при ингибировании реакции активной примесью — кислородом.

А. М. Маркевич измерял также разности температур ΔT в центре и на оси цилиндрического реактора с чистой и стехиометрической смесью. Соответствующая обработка его данных приводит к согласованию с прямыми кинетическими измерениями. Решая уравнение теплопроводности для постоянного по сечению сосуда тепловыделения в предположении, что теплопроводность смеси λ линейно зависит от состава, и используя уравнения (1) и (2), находим

$$k'N = \Delta T\,(k't + 1)\,[\omega\,(k't + 1)^2 + 1], \tag{3}$$

где

$$k' = k_w \sqrt{n^0_{H_2}}, \quad \omega = \frac{2\lambda_{HCl}}{\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2} - 2\lambda_{HCl}}; \quad N = \frac{Qd^2 n^0_{H_2}}{2(\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2} - 2\lambda_{HCl})},$$

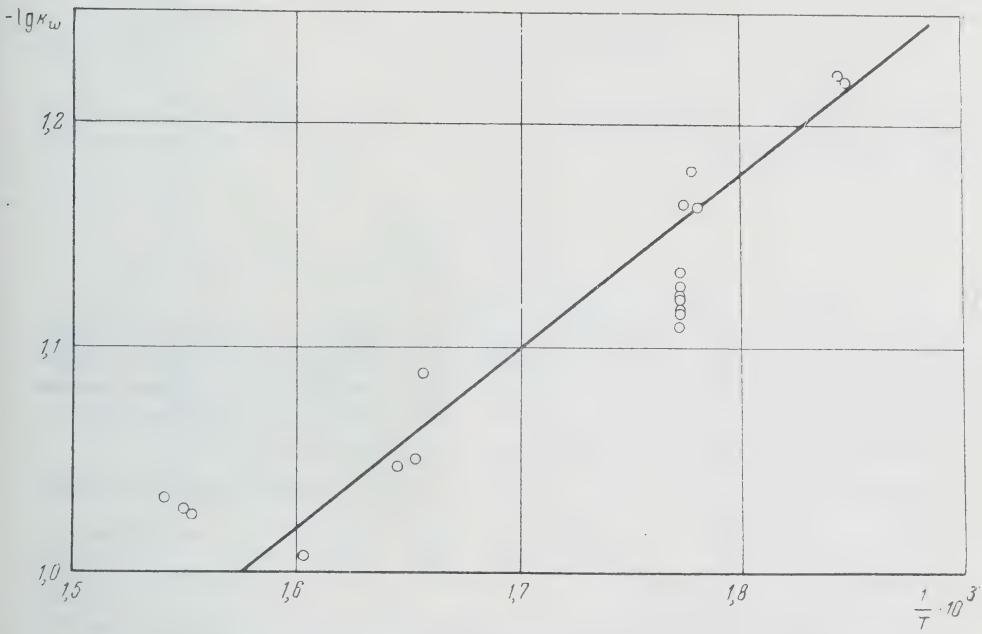


Рис. 1. Зависимость скорости реакции чистой смеси от температуры

Q — тепловой эффект реакции; d — диаметр сосуда. Опыт показывает, что выражение в правой части (3) уменьшается за время от 15 до 550 сек. ($\beta = 0{,}0809$) от 0,94 до 0,58, в то время как $k'N = 0{,}92$. Такое расхождение вполне может быть обусловлено погрешностью при линейной интерполяции теплопроводности и при определении $k_{w\,(\text{эксп})}$.

С помощью уравнения (3) находим

$$\int_0^t \Delta T\,dt = \frac{N}{2} \ln \frac{(k't + 1)^2}{\omega\,(k't + 1)^2 + 1}. \tag{4}$$

Величина $\int \Delta T\,dt$ определялась А. М. Маркевичем графически для каждого опыта; вычисление по уравнению (4) дает результаты, отличающиеся от экспериментальных, как правило, не более чем на 10—20%.

Весьма интересна кинетика реакции в смесях, ингибированных добавками кислорода. В. В. Воеводский [5] решил уравнение диффузии активных центров при их одновременном объемном уничтожении для плоскопараллельного сосуда, что дает

$$w = \frac{2k_1 n_{H_2} w_s}{\frac{\alpha d}{2}\left(\frac{\varepsilon v}{4}\operatorname{cth}\frac{\alpha d}{2} + \alpha D\right)}, \tag{5}$$

где w_s — скорость реакции зарождения активных центров на 1 см² поверхности реакционного сосуда; ε — вероятность адсорбции атома хлора стенкой; v — средняя скорость атомов хлора; D — коэффициент диффузии; $\alpha = \sqrt{\frac{k_1 k_3 n_{H_2} n_M}{k_2 n_{Cl_2} D}}$; k_2 и k_3 — константы скорости реакций $H + Cl_2$ и $H + O_2 + M$, соответственно. В. В. Воеводский показал далее [6], что

$$w_s = \frac{\varepsilon v}{4} k_{Cl_2} \sqrt{n_{Cl_2}} = \frac{\varepsilon v}{4} n^*_{Cl}, \tag{6}$$

где n^*_{Cl} — равновесная концентрация Cl.

Мы сопоставили кинетические уравнения чистой и кислородсодержащей смесей, что дает

$$w = \frac{w^0}{\frac{\alpha d}{2}\left(\operatorname{cth}\frac{\alpha d}{2} + \frac{4\alpha D}{\varepsilon v}\right)}, \tag{7}$$

где w^0 — скорость реакции чистой смеси.

Для стехиометрической смеси знаменатель правой части (7) сохраняет постоянство, и кинетическое уравнение кислородсодержащих смесей отличается от уравнения для чистых лишь уменьшением эффективной константы скорости k'_w, которая может быть вычислена аналогично вычислению k_w. Это определяет начальные скорости реакции $w_{t=0}$.

В координатах $\frac{1}{w_{t=0}} - \sqrt{p_{O_2}(p_{O_2} + p_0)}$ (p_0 — парциальное давление смеси $H_2 + Cl_2$, p_{O_2} — кислорода) точки удовлетворительно укладываются на прямую (I) для меньших значений p_{O_2} и в координатах $\frac{1}{w_{t=0}} - p_{O_2}(p_{O_2} + p_0)$ — для бо́льших (II); первая прямая выходит из начала координат, кроме точки $p_{O_2} = 0$ (рис. 2). Обозначим

$$\frac{8k_2 b p_{H_2} w_s}{\varepsilon v} = l;\ \frac{8D}{\varepsilon v d} = m;\quad \frac{bd}{2}\sqrt{\frac{k_1 k_3 n_{H_2}}{k_2 n_{Cl_2} D}} = q;$$

$\sqrt{p_{O_2}(p_{O_2} + p_0)} = \psi$; $q\psi = z$; b — множитель для перевода концентраций к мм Hg. Тогда

$$\frac{l}{w} = z\operatorname{cth} z + mz^2. \tag{8}$$

Анализ уравнения (8) показывает, что при умеренных содержаниях кислорода можно приближенно считать $\frac{l}{w} = z$ (прямая I); при достаточно больших z рост $\frac{l}{w}$ пропорционален z^2; при самых малых z, $\frac{l}{w} = 1$, что отвечает порогу чувствительности по кислороду. Из (8) находим

значения угловых коэффициентов прямых (*I*) и (*II*) — *A* и *B*:

$$A = \frac{bq}{l} = \frac{\varepsilon \bar{v} bd}{16 p_{H_2} w_s} \sqrt{\frac{k_3}{k_1 k_2 D}}; \tag{9}$$

$$B = \frac{bq^2 m}{l} = \frac{k_3 b^2 d}{4 k_2 p_{Cl_2} w_s}. \tag{10}$$

Из рис. 2 следует: $A = 0{,}329$; $B = 6{,}01 \cdot 10^{-3}$.

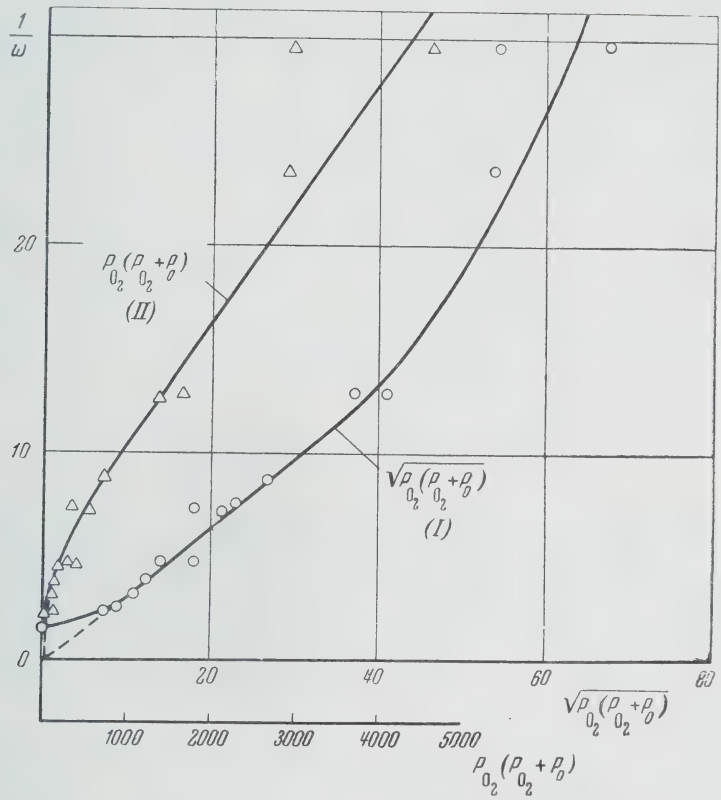


Рис. 2. Влияние добавок кислорода на кинетику реакции

Оценивая по Шумахеру [7] эффективные поперечники молекул H_2 и H в 2,5 Å, а для Cl_2 и Cl — 3,7 Å, находим, что при 583° K $k_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ см³/сек; $k_2 = 4{,}4 \cdot 10^{-11}$ см³/сек. Для диффузии атома хлора в хлороводородной смеси при $p_0 = 60$ мм можно примерно считать $D = 25$ см²/сек. Тогда, принимая $d = 3{,}7$ см, $K_{Cl_2} = 2{,}1 \cdot 10^{12} \cdot e^{-28650/RT}$ см$^{3/2}$, $k_3 = 2 \cdot 10^{-33}$ см⁶/сек [8], находим $w_s = 6{,}4 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$·сек$^{-1}$, $\varepsilon = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$; $\frac{\varepsilon \bar{v}}{4} n^*_{Cl} = 9{,}5 \cdot 10^{11}$, т. е. наблюдается заметное отклонение от уравнения (6).

Константы элементарных процессов можно уточнить на основании измерений ΔT для кислородсодержащих смесей. Решение уравнения теплопроводности для цилиндрического сосуда с учетом падения концентрации активных центров по сечению сосуда при протекании ингибированной кислородом реакции дает

$$\Delta T = \frac{w^0}{\lambda} \frac{Qd^2}{16} \cdot R, \tag{11}$$

где

$$R = \frac{\frac{4}{z^2}(\operatorname{ch} z - 1) - 1 - \frac{z^2}{24} - \frac{z^4}{1080} - \cdots}{\operatorname{ch} z\,(1 - mz \operatorname{th} z)}. \tag{12}$$

Принимая

$$\lambda = \lambda_{O_2} + \delta\,(\lambda_{HCl} - \lambda_{O_2}) + \delta\,\frac{\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2} - 2\lambda_{HCl}}{2}\beta, \tag{13}$$

где $\delta = \frac{p_0}{p_0 + p_{O_2}}$, и учитывая, что эффективная константа скорости k'_w меньше соответствующей величины для чистой смеси k_w в μ раз, находим

$$\Delta T = \frac{RN'k'\,(1 + \mu k't)^2}{(k't + 1)^3\,[\omega'\,(\mu k't + 1)^2 + 1]}, \tag{14}$$

где

$$N' = \frac{Qd^2 n^0_{H_2}}{2\delta(\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2} - 2\lambda_{HCl})},\ \omega' = \frac{2\left(\lambda_{O_2}\frac{\delta - 1}{\delta} + \lambda_{HCl}\right)}{\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2} - 2\lambda_{HCl}}.$$

Обозначая $\frac{1}{1 + \mu k't} = y$, $\frac{1}{1 - \mu} = a$, $\frac{1}{\varepsilon'} = c$, $\frac{fN'\mu^2}{\omega'(1 - \mu)^3} = M$, получаем

$$\int_0^t \Delta T dt = MR \int_y^1 \frac{dy}{(a - y)^3 - \left(\frac{1}{y} + cy\right)}. \tag{15}$$

Интеграл в правой части (15) берется численным методом; сравнение с экспериментальными значениями $\int \Delta T dt$ дает величину R.

Уравнение теплопроводности решено в пренебрежении искажения температурного поля центральной термопарой. Эта погрешность уменьшается с падением содержания кислорода, давая в пределе для чистой смеси точное решение.

Из уравнений (9) и (10) следует: $qm = \frac{B}{A}$; подставляя это значение в уравнение (12), вычисляем для каждого исследованного состава (ψ) зависимость $R(q)$. Экспериментальные значения $R_{эксп}$, отмеченные на каждой кривой $R(q)$, определяют эффективные значения q (рис. 3). Истинное значение q находится экстраполяцией к $\psi = 0$ эффективных значений q, удовлетворительно укладывающихся на прямую; при этом находим: $q = 0{,}13$. Отметим, что подобный описываемому метод изучения кинетики реакции может быть применен и для других объектов.

Используя найденное значение q, мы рассчитали распределение активных центров по сечению реакционного сосуда для различных p_{O_2} при $T = 583°$ K и $p_0 = 60$ мм (рис. 4). На рис. 4 ордината — безразмерная концентрация $\frac{n_{Cl}}{n^*_{Cl}}$, абсцисса — безразмерная координата $\eta = \frac{2x}{d}$, где x — расстояние от оси сосуда. Действительно, при больших p_{O_2} реакция локализуется у поверхности. Вводя понятие ширины зоны реакции Δ: $\Delta = \frac{d}{2}\int_0^1 \frac{n_{Cl}}{n^*_{Cl}}\,d\eta$, найдем, что при $p_{O_2} = 43{,}4$ мм $\Delta = 1{,}1$ мм, в соответствии с приближенной оценкой Маркевича $\Delta = 0{,}8$ мм.

Поскольку для определения величин k_1, k_2, w_s и ε имеются четыре уравнения (6), (9), (10) и уравнение для параметра q, независимое

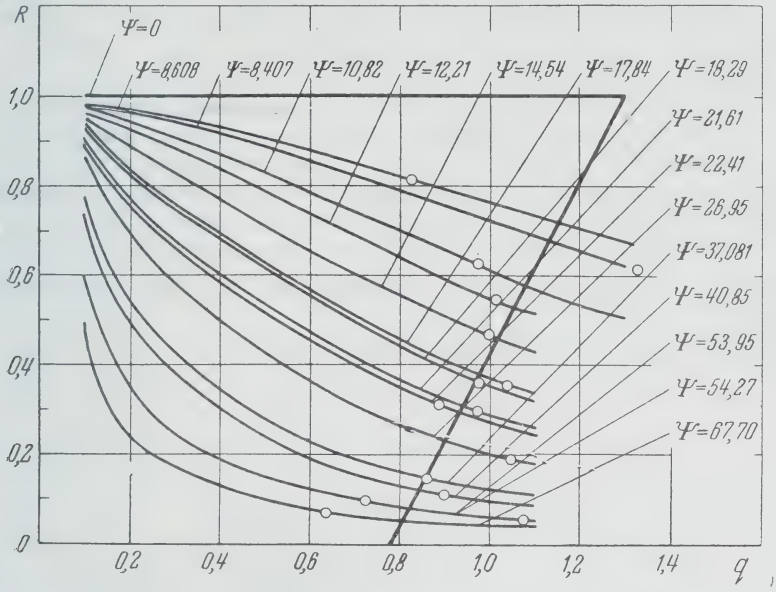


Рис. 3. Определение параметра q

нахождение w_s и ε на основании одних данных А. М. Маркевича невозможно. В. В. Воеводский [6] утверждает, что он успешно выполнил такую проверку, ничего не сообщая о ее методике. Это утверждение

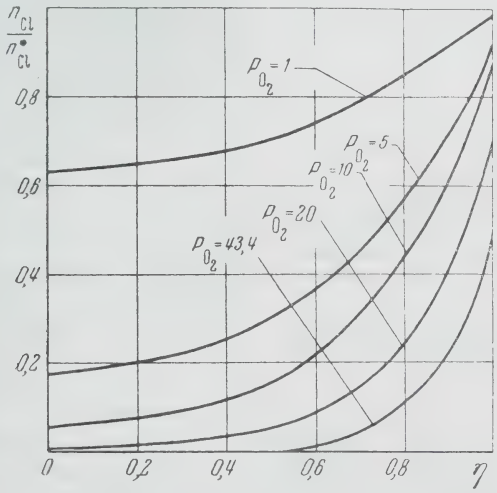


Рис. 4. Распределение атомов хлора по сечению реакционного сосуда

представляется нам сомнительным, как вследствие неопределенности аргументов В. В. Воеводского, так и вследствие указанной выше недостаточности данных Шумахера.

Однако и намеченное нами определение характеристик реакции приводит к противоречию. Как было указано академиком Н. Н. Семеновым, при этом $k_2/k_1 = n_{H}/n_{Cl} = 4{,}4$, что противоречит основному условию малости концентрации атомарного водорода. Полагая, что вероятностные факторы обеих элементарных реакций равны и $k_2/k_1 = e^{1000/RT}$, найдем при 583° К $k_2/k_1 = 31{,}6$.

Наиболее вероятной причиной этого расхождения является ошибочность указанного выше значения k_3, поскольку все остальные константы вполне надежны. Особо это относится к величине q, найденной из закономерно изменяющихся результатов целой серии опытов. Полученное из них q дает то же предельное значение Δ, что и расчеты А. М. Маркевича. Обоснованность вычисления подтверждается также сопоставлением расчетных и экспериментальных значений ΔT и $\int \Delta T dt$ для бескислородных смесей.

Исключая сомнительную величину k_3, находим

$$\varepsilon = \frac{A}{B}\frac{8D}{\bar{v}d}q = 6{,}4\cdot 10^{-3};$$

$$k_1 = \frac{B^2}{A}\frac{\varepsilon v\, dP_{Cl_2}}{16 n^*_{Cl} D P^2_{H_2}} = 2{,}5\cdot 10^{-13}.$$

$w_s = 2{,}5\cdot 10^{12}$ см$^{-2}$сек$^{-1}$. Сравнение полученного k_1 с вычисленным по Шумахеру дает для вероятностного фактора реакции $Cl + H_2$ разумное значение 0,18. Полагая $k_2/k_1 = e^{1000/RT}$, получим $k_2 = 8{,}0\cdot 10^{-12}$; $k_3 = 1{,}4\cdot 10^{-32}$.

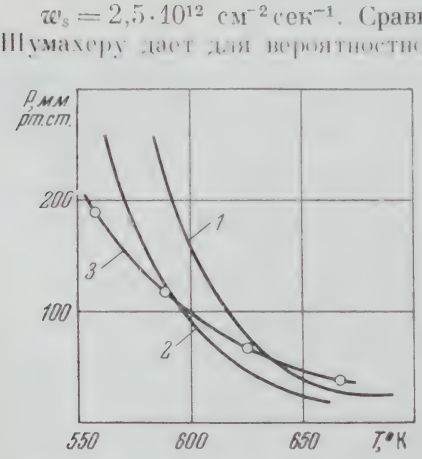


Рис. 5. Критические условия самовоспламенения стехиометрической хлоро водородной смеси

Известные кинетические закономерности медленной реакции позволяют вычислить критические условия самовоспламенения по методу Д. А. Франк-Каменецкого [9]. На рис. 5 результаты вычислений для стехиометрической смеси в сосуде диаметром 4,4 см сопоставлены с экспериментальными данными А. В. Загулина [10] (кривая *3*). Вычисления выполнялись как в предположении линейной зависимости теплопроводности смеси от состава (кривая *1*), так и линейной зависимости логарифма теплопроводности смеси от логарифмов теплопроводности компонентов [11] (кривая *2*).

Из рис. 5 следует, что абсолютные значения экспериментальных и вычисленных критических параметров довольно близки, однако температурный коэффициент в опытах Загулина гораздо меньше теоретического и при порядке реакции $\frac{3}{2}$ отвечает эффективной энергии активации 21,9 ккал/моль. Причина этой аномалии непонятна, однако вопрос об особенностях температурного коэффициента критических условий воспламенения вообще остается одним из слабых мест теории и во многом неясен [12].

Из уравнения Д. А. Франк-Каменецкого следует, что для хлороводородной смеси при постоянных температуре и составе

$$p_{кр} d^{4/3} = \text{const}, \tag{16}$$

где $p_{кр}$ — критическое давление воспламенения. Это условие хорошо согласуется с экспериментом.

Наконец, положение минимума на кривой $p_{кр}$ — % Cl_2, так же как и для смесей $H_2 + Br_2$ [10], носит случайный характер. Расчет дает для его положения 71—74% Cl_2. А. В. Загулин наблюдал минимум при 70% Cl_2.

Поскольку при тепловом воспламенении скорость реакции и температура максимальны по оси сосуда, в то время как гетерогенное зарождение при неразветвленном цепном механизме делает обязательным минимум скорости реакции по оси сосуда, мы неизбежно приходим к выводу о существовании двух различных механизмов реакции. Второй, неизвестный, чисто гомогенный механизм осуществляется при воспламенении и горении. Возможно, что с этим связаны аномалии самовоспламенения.

Для изучения этого механизма необходимо полностью исключить возможность гетерогенных процессов. Такое исследование целесообразно осуществить путем изучения адиабатического воспламенения и распространения пламени. Простая методика адиабатического сжатия быстрым газовым потоком [13] легко может быть усовершенствована; измерение скоростей пламени дает надежный метод изучения кинетики протекающей в нем реакции [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Morris, K. N. Pease. J. Am. Chem. Soc., **61**, 391, 396 (1939).
2. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М., Изд-во Моск. механического института, 1947.
3. Б. Льюис и Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. 1948.
4. А. М. Маркевич. Журн. физ. химии, **22**, 941 (1948).
5. В. В. Воеводский. Диссертация. Ин-т хим. физики АН СССР, 1944.
6. В. В. Воеводский. ДАН СССР, **90**, 815 (1953).
7. H. J. Schumacher. Chemische Gasreaktionen. 1938.
8. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Кинетика окисления и горения водорода. М., Изд-во АН СССР, 1949.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, **13**, 738 (1939).
10. А. В. Загулин. Журн. физ. химии, **4**, 92 (1933).
11. В. И. Кокочашвили. Журн. физ. химии, **23**, 21 (1949).
12. А. И. Розловский. Журн. физ. химии, **20**, 33 (1946).
13. Я. Т. Гершаник, Я. Б. Зельдович, А. И. Розловский. Журн. физ. химии, **24**, 85 (1950).
14. Г. А. Барский, Я. Б. Зельдович. Журн. физ. химии, **25**, 523 (1951).

М. В. ПОЛЯКОВ

О НЕКОТОРЫХ ИТОГАХ И ПЕРСПЕКТИВАХ В ОБЛАСТИ ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Целью этой статьи является краткое изложение данных, представляющих интерес для проблемы создания единой схемы химической кинетики на базе теории гетерогенно-гомогенного катализа, выдвинутой и экспериментально обоснованной в нашей лаборатории в 1923—1941 гг. [1]. Правильность этой теории была позже подтверждена раздельно-калориметрическим [2] и другими методами [3].

Хорошо известно, что природа и состояние стенок реакционных сосудов сильно влияют на кинетику медленного и взрывного горения [4]. Такого же рода влияние установлено и у других гомогенных экзотермических реакций, а также у реакций эндотермического распада и крекинга в отсутствие контактов [13].

Вопрос о причине этого влияния был на протяжении многих лет предметом дискуссии, борьбы, главным образом, двух точек зрения. Сторонники цепной теории [5] объясняли влияние стенок сосудов обрывом цепей на их поверхности, а сторонники гетерогенно-гомогенной схемы — зарождением и обрывом их на этой поверхности [1].

Дискуссия, по сути, была связана с различием основных положений обеих теорий о месте зарождения цепей: в гомогенной ли фазе, в соответствии с цепной теорией [4], или же на поверхности катализаторов и стенок сосудов, в соответствии с гетерогенно-гомогенной схемой [1].

Оба эти вопроса были исчерпывающе решены в нашей лаборатории при изучении кинетики неполного окисления бутан-пропановой фракции нефтяных газов методом раздельного калориметрирования. Опыты ставились в сосудах, стенки которых были частично или полностью покрыты хлористым натрием [6].

В работе были установлены следующие закономерности:

1. Скорость гомогенной реакции пропорциональна величине поверхности стенок, свободной от хлористого натрия, а при полном покрытии их реакция практически совершенно прекращается при вполне благоприятных для нее условиях температуры и давления.

2. Максимальная скорость гомогенной реакции закономерно снижается с уменьшением давления, независимо от степени покрытия стенок хлористым натрием, а время, необходимое для достижения этой скорости, зависит от степени покрытия весьма своеобразно: до давлений порядка 160 мм рт. ст. это время увеличивается, а при более низких давлениях, наоборот, уменьшается.

3. Выход продуктов неполного окисления увеличивается с ростом скорости гомогенной реакции. Образование их совершенно прекращается при наличии только гетерогенной реакции на стенках.

Истолкование этих закономерностей вкратце заключается в следующем:

1. В зарождении и обрыве цепей участвует только поверхность стекла; хлористый натрий ведет себя в этом отношении инертно. Это видно из факта прекращения реакции при полном покрытии стенок хлористым натрием и из уменьшения времени, необходимого для достижения максимальной скорости гомогенной реакции, с ростом степени покрытия стенок в области низких давлений, когда вероятность обрыва цепей велика: инертный хлористый натрий снижает в этих условиях способность стекла обрывать цепи.

2. Зарождение и обрыв цепей на активной поверхности стекла осуществляются не только в начальной стадии реакции, но и в течение всего времени ее протекания. Это видно из пропорциональности скорости гомогенной стадии величине поверхности стекла и из зависимости времени, необходимого для достижения максимальной скорости, от степени покрытия стенок хлористым натрием при разных давлениях.

3. Влияние стенок сосудов на кинетику гомогенных реакций объясняется каталитическим участием их в этих реакциях. Решающую роль при этом играет участие в зарождении цепей, поскольку вероятность обрыва их на стенках велика только при низких давлениях.

4. Продукты неполного окисления образуются гомогенно, а доокисляются гетерогенно, содействуя таким путем обрыву цепей на поверхности стенок, особенно при низких давлениях. Это видно из зависимости выхода указанных продуктов от скорости гомогенной стадии.

5. Приведенные закономерности свидетельствуют о реальности гетерогенно-гомогенного механизма неполного, мягкого окислительного катализа и участии стенок в его зарождении, развитии и тушении в течение всего процесса.

Возможность прекращения гомогенных реакций при помощи инертных покрытий стенок сосудов была также установлена при изучении кинетики окисления пропана [7]. В качестве покрытия был применен хлористый калий. Реакция не идет даже в присутствии гомогенного катализатора — бромистого водорода, из чего следует, что роль его сводится к участию в стадии гетерогенного зарождения процесса, в активации и повышении избирательного каталитического действия стенок сосуда.

Невозможность гомогенных реакций без зарождения их на поверхности стенок была также показана при окислении метана в условиях адиабатического сжатия [8]: без предварительного нагрева стенок реактора до 400—500° реакция не идет, несмотря на сильный (выше 1000°) разогрев газа при адиабатическом его сжатии.

Методом адиабатического сжатия было также показано, что предварительный нагрев стенок при высоких давлениях не обязателен [9]. Так, синтез аммиака осуществляется при адиабатическом сжатии в реакторе, стенки которого предварительно не нагреты. Тем не менее природа их влияет на реакцию, что говорит о гетерогенно-гомогенном ее механизме.

Из приведенных данных, таким образом, следует, что гомогенные радикально-цепные и другие стадийные реакции в отсутствие контактов в действительности являются каталитическими гетерогенно-гомогенными процессами и что именно этим объясняется чувствительность их к природе и состоянию стенок сосудов, играющих роль контактов.

К числу таких реакций мной [10] в 1939 г. были отнесены также эндотермический распад и крекинг в отсутствие катализаторов. Эти реакции, как известно, также сильно зависят от природы и состояния стенок и характерны, кроме того, такой особенностью: некоторые продукты той или иной стадии превращения оказывают на них замедляющее, ингибиторное действие в статических условиях; отсутствие этого эффекта в динамических опытах есть прямое доказательство зарождения этих в основном гомогенных реакций на стенках сосудов на протяжении всего времени их протекания. Ингибиторный эффект — явное следствие блокировки в статических условиях стенок и снижения способности их зарождать гомогенные стадии. В динамических опытах такая блокировка невозможна из-за непрерывного уноса всех продуктов из реактора.

Дополнительным аргументом в пользу гетерогенно-гомогенного механизма эндотермического распада является общеизвестное действие на него малых, не более 1%, примесей ингибиторов и активаторов. Существование такого предела может быть объяснено так же, как в катализе — адсорбцией этих примесей на поверхности стенок, подобно малым примесям ядов на поверхности контактов. В результате этого неизбежна или блокировка — отравление, или же, наоборот, активация зарождающих гомогенные стадии стенок.

Правильность этого толкования была показана экспериментально: примеси активатора-кислорода действуют на крекинг только в свежих, не бывших еще в работе сосудах [11]. Это значит, что активатор участвует в гетерогенном зарождении цепей на стенках реакторов, а не в гомогенной стадии процесса, как полагают сторонники чисто гомогенных схем. Недавно была установлена возможность устранения ингибиторного действия продуктов крекинга пропана при одновременном впуске остатков этого углеводорода в свежий реакционный сосуд: начальная скорость реакции при этом восстанавливается [12].

Факты такого рода не могли, как и в случае реакций горения, не привести к изменениям в области теории эндотермического распада и крекинга, базирующейся, как известно, на чисто гомогенной радикально-цепной схеме. Райс, автор этой теории, недавно опубликовал статью [13], из которой видно глубокое изменение его взглядов на механизм таких реакций в пользу гетерогенно-гомогенной схемы. Н. Н. Семенов, автор общей цепной гомогенной схемы, если судить по опубликованному им обзору реакций распада галоидуглеводородов, также рассматривает эти реакции как гетерогенно-гомогенные [14]. Интересно, что обоими авторами в качестве основных критериев были использованы приведенные выше закономерности и факты, на основании которых все гомогенные реакции эндотермического распада были отнесены [10] к гетерогенно-гомогенным. Включение этого раздела химической кинетики в гетерогенно-гомогенную схему является существенным обстоятельством, свидетельствующим о вероятности протекания, в соответствии с этой схемой, всех экзо- и эндотермических реакций в отсутствие твердых контактов.

Из приведенных данных следует, что нет ни гомогенных ингибиторов и катализаторов, ни вообще чисто гомогенных реакций в газовой фазе. Даже воспламенение и вспышка, которым предшествует медленное горение, зарождаются и обрываются на поверхности стенок сосудов [1]. Это видно из зависимости данных реакций (период индукции, пределы и полуостров воспламенения и т. д.) от природы и состояния стенок. В отличие от реакций воспламенения медленные экзо- и эндотермические реакции на всем своем протяжении являются гетерогенно-гомогенными каталитическими реакциями.

Из сказанного, однако, не следует, что чисто гомогенные реакции в газовой фазе принципиально невозможны и при высоких температурах. Здесь речь идет о практической их невозможности из-за отсутствия «бесстеночных» реакторов, из-за неизбежности, следовательно, каталитического зарождения и обрыва их на стенках сосудов при сравнительно низких температурах.

По этой же причине практически роли не играет и гомогенная термическая равновесная диссоциация компонентов реакции на атомы и радикалы, например, сравнительно нестойких молекул хлора при темновом взаимодействии его с водородом [15]. Это было показано самими авторами такого предположения [16]. Их опытные данные привели к заключению о зарождении реакции на стенках сосуда, а не в результате гомогенной диссоциации молекул хлора.

Этот вывод был впоследствии подтвержден методом раздельного калориметрирования [17]. Иного, на мой взгляд, вывода и не могло быть, поскольку равновесная термическая диссоциация наиболее вероятна с каталитическим участием стенок; как известно из области катализа, контакты содействуют достижению состояния равновесия; в их отсутствие эту роль выполняют стенки сосудов.

Мало вероятно гомогенное зарождение радикалов и при двойных столкновениях [18], поскольку оно значительно легче обеспечивается каталитическим участием твердой поверхности в образовании промежуточного поверхностного соединения и свободного радикала, инициирующего гомогенную реакцию [1]. Этот механизм получил в последнее время квантово-механическое [19] и термодинамическое обоснование [20], согласно которому реакция облегчается существованием на поверхности контакта ненасыщенных валентностей, играющих роль свободных радикалов и регенерируемых при обрыве цепей; источником поверхностных радикалов может быть и диффузия их из толщи контакта.

Роль природы и состояния поверхности контактов в зарождении, развитии и тушении гомогенных реакций особенно велика в случае покрытия стенок сосудов активными катализаторами типа платины, серебра, пятиокиси ванадия, окиси бора и т. д. [21—27]. Такие контакты проявляют, по данным нашей лаборатории, характерную для них специфику в снижении начальной температуры и энергии активации, в селективном образовании продуктов реакции и т. д. Так, платина снижает начальную температуру неполного окисления метанола, а окись бора — окисления бутанпропановой смеси до 100—150°, т. е. в значительно большей степени, чем в обычных условиях катализа, при заполнении всего реактора кусками катализатора. Типичный катализатор глубокого окисления — платина, содействует в благоприятных для этого условиях высокоселективному «мягкому» превращению метанола в формальдегид. Серебро, как и в обычных условиях катализа, содействует селективному окислению этилена в окись этилена. Отсутствие различия в этом отношении между платиной и серебром объясняется наличием в обоих случаях благоприятных условий для гетерогенно-гомогенного селективного образования промежуточных продуктов.

Приведенные и многочисленные другие факты, полученные в нашей лаборатории методом раздельного калориметрирования, позволяют, в соответствии с изложенной выше концепцией о первичном акте, считать неизбежным гетерогенно-гомогенный механизм и в условиях обычного катализа с использованием свободных промежутков между кусками и зернами заполняющих реакторы контактов. В пользу этого вывода говорят также известные из практики «мягкого» катализа факты; образо-

вание продуктов неполного окисления является, как установлено в нашей лаборатории, верным показателем наличия этого механизма.

Окисление метана в формальдегид при атмосферном давлении в сосудах, заполненных инертной насадкой типа фосфатов и боратов, представляет собой пример такого катализа. Гомогенный характер образования формальдегида в данном случае не вызывает никаких сомнений; инертная в отношении дальнейшего распада или доокисления этого продукта насадка применяется для усиления теплоотвода и предотвращения вспышек и воспламенения горючей смеси. В действительности эта насадка принимает активное участие в реакции, содействуя повышению выхода формальдегида в присутствии окислов азота на 40—50%. Такое участие катализатора возможно только гетерогенно-гомогенным путем с использованием свободных промежутков между кусками насадки.

При атмосферном давлении с целью повышения выхода продуктов неполного окисления возможно применение и общеизвестных активных катализаторов типа серебра, окиси ванадия, если хотя бы один из этих продуктов оказывается избирательно устойчивым в их присутствии. Так дело обстоит, например, при окислении этилена в окись этилена и метанола в формальдегид с помощью серебряного контакта, нафталина — во фталевый ангидрид в присутствии окиси ванадия, и т. д.

Селективность действия такого рода катализаторов объясняется не только инертностью каждого из них в отношении одного какого-нибудь промежуточного продукта, но и их активностью, способностью зарождать большое число цепей. Это неизбежно, ввиду ограниченного содержания горючего, ведет к развитию неразветвленных и притом коротких гомогенных цепей с образованием небольшого числа продуктов. Уменьшение размера зерен до долей миллиметра у флуидных контактов приводит, как известно, к повышению селективности на 15—20%. Решающую роль при этом играет значительное увеличение внешней, легко доступной для участия в гетерогенно-гомогенном механизме поверхности контакта. Почти полная ликвидация при таком измельчении вредной для промежуточных нестойких продуктов внутренней поверхности сказывается сравнительно мало потому, что она в оптимальных динамических условиях практически, из-за сильного диффузионного торможения внутри пор и капилляров, в катализе не участвует.

Правильность приведенных соображений может быть показана на примере реакций гидрирования и дегидратации при повышенных температурах и в присутствии неактивных контактов. В этих условиях реакция идет неселективно с образованием большого числа промежуточных продуктов, что дало основание для выдвижения концепции о полуконтактном катализе [28]. В действительности же реакция на контакте только зарождается и в основном протекает гомогенно, по механизму разветвленных цепей, что обусловливает неселективное образование большого числа продуктов. В этом отношении мы имеем аналогию с неполным «мягким» окислением в присутствии неактивных контактов.

В случае активных катализаторов высокая селективность достигается потому, что на их поверхности зарождается большое число неразветвленных цепей, что также характерно для «мягкого» окислительного низкотемпературного катализа.

Более полному изложению опытных данных, говорящих о гетерогенно-гомогенной природе катализа и в заполненных контактами реакторах, будет посвящена отдельная статья. Обзор реакций в жидкой фазе и растворах будет также сделан в ближайшее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Поляков. Усп. химии, **17**, 351 (1948).
2. М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский. Журн. физ. химии, **20**, 1325 (1946).
3. П. Ю. Бутягин, Л. Я. Марголис. ДАН СССР, **66**, 405 (1949); П. Ю. Бутягин, С. Ю. Елович. ДАН СССР, **75**, 5 (1950).
4. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
5. Н. Н. Семенов. Acta physicochim. URSS, **18**, 93 (1943).
6. М. В. Поляков, В. В. Шаля. ДАН СССР, **73**, 979 (1950); В. В. Шаля, М. А. Пионтковская, М. В. Поляков. ДАН СССР, **74**, 1113 (1950).
7. З. К. Майзус, А. М. Маркевич, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **89**, 1049 (1953).
8. М. С. Фурман, Д. С. Циклис. ДАН СССР, **91**, 597 (1953).
9. Д. С. Циклис. ДАН СССР, **91**, 327 (1953).
10. М. В. Поляков. Диссертация. Ин-т физ. химии АН УССР, 1940.
11. D. H. Barton, P. F. Onyon. Trans. Far. Soc., **45**, 725 (1949).
12. В. А. Полторак. Диссертация. МГУ, 1952.
13. F. O. Rice, R. F. Herzfeld. J. Phys. Colloid. Chem., **55**, 975 (1951).
14. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951).
15. А. И. Розловский. ДАН СССР, **92**, 621 (1953).
16. J. C. Morris, R. N. Pease. J. Am. Chem. Soc., **61**, 391—396 (1939).
17. А. М. Маркевич. Журн. физ. химии, **22**, 941 (1948).
18. В. Н. Кондратьев. Вестн. АН СССР, 11 (1953).
19. Ф. Ф. Волькенштейн. Журн. физ. химии, **27**, 159, 167 (1953).
20. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **21**, 641 (1952); В. В. Воеводский. ДАН СССР, **90**, 815 (1953).
21. П. А. Шойхет. Диссертация. Ин-т физ. химии АН УССР, 1952.
22. М. А. Пионтковская. Диссертация. Ин-т физ. химии АН УССР, 1952.
23. М. А. Троценко. Диссертация. Ин-т физ. химии АН УССР, 1952.
24. В. В. Шаля. Диссертация. Ин-т физ. химии АН УССР, 1953.
25. М. В. Поляков, П. А. Шойхет. ДАН СССР, **89**, 1057 (1953).
26. П. А. Шойхет, М. А. Троценко, М. В. Поляков. ДАН СССР, **89**, 519 (1953).
27. В. И. Уризко, М. В. Поляков, ДАН УССР, **6**, 397 (1953).
28. Я. Т. Эйдус. Изв. АН СССР, **6**, 1024 (1953).

М. Г. ГОНИКБЕРГ

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В исследовании вопросов механизма химических реакций видное место принадлежит кинетическим методам. Изучение влияния различных факторов — концентрации реагирующих веществ, продолжительности взаимодействия последних, температуры, давления, поверхности реакционного сосуда и других на скорость реакции позволяет во многих случаях сделать заключение как о характере стадии химического процесса, определяющей его скорость, так и об остальных его стадиях. Естественно, что такие заключения должны находить подтверждение в химическом исследовании продуктов реакции.

В числе новых методов исследования механизма химических реакций особое место занимает применение высокого давления. В настоящей работе будут рассмотрены основы этого метода и результаты его применения.

Высокое давление влияет на скорость химических реакций двумя путями: через изменение концентраций и через изменение величины константы скорости. Влияние давления на скорость большинства газовых реакций в решающей мере определяется изменением концентраций реагирующих веществ. Так, например, исследование реакции термического разложения иодистого водорода при 321,4° в интервале давлений приблизительно до 250 атм. показало, что при увеличении начальной концентрации иодистого водорода в 22,3 раза константа скорости реакции возрастает всего в 1,8 раза.

При реакциях в жидкой фазе, напротив, изменения концентраций реагирующих веществ, вызываемые повышением давления, относительно невелики вследствие малой сжимаемости жидкостей. Здесь решающую роль приобретает влияние давления на величину константы скорости реакции. В так называемых нормальных реакциях в жидкой фазе повышение давления до 3000 атм. приводит к увеличению константы скорости в 1,5—2 раза и до 5000 атм. — в 2—3 раза. Константы скорости «медленных» реакций возрастают с повышением давления значительно сильнее — нередко в 10—15 раз при 3000 атм. Реакции распада несколько замедляются высоким давлением.

Влияние давления на величину константы скорости химических реакций может быть в отдельных случаях количественно интерпретировано как с позиций теории активных столкновений (для газовых реакций), так и путем применения метода переходного состояния [1].

Следует напомнить, что при кинетическом анализе результатов исследований химических реакций, проведенных при высоких давлениях,

необходимо учесть и вызываемое давлением смещение химического равновесия.

Может возникнуть вопрос: законно ли применение высоких давлений для исследования механизма реакций, протекающих при обычных давлениях? Не вызывает ли высокое давление таких изменений в условиях реакции или даже в химическом строении реагирующих веществ, которые приводят к существенному отличию механизма реакций под высоким давлением от механизма их в обычных условиях? Теоретическое рассмотрение этого вопроса и имеющийся экспериментальный материал показывают, что применение для исследований механизма реакций давления до 2—3 тыс. атм. вполне оправдано [1].

Метод высокого давления был применен в последние годы для исследования некоторых химических реакций. Рассмотрим вначале результаты применения его к реакциям в газовой фазе: термическому крекингу н. гексана и н. гептана [2,3], а также гомогенному деструктивному гидрированию толуола [4].

Прежними работами было установлено, что при невысоких давлениях (порядка нескольких атмосфер) скорость термического крекинга в большинстве исследованных случаев увеличивается с повышением давления (распад этана при 750 и 800° [5], распад пропана при 600° [6], распад н. бутана при 575° [7] и 600° [6], распад н. гептана при 580 [8]; лишь в одной из работ [9] наблюдалось торможение крекинга этана с повышением давления при 635°.

М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова и Б. А. Казанский [2] исследовали влияние высокого давления на скорость термического крекинга н. гексана и н. гептана. Некоторые результаты этого исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термический крекинг н. гексана и н. гептана. Продолжительность опытов 3 часа

Температура, °С	*P* углеводорода среднее, атм.	Выход жидких продуктов	В том числе неизмененного исходного углеводорода
		% к загрузке	
	н. гексан		
430	300	40,0	11,3
430	560	54,3	20,0
430	910	71,8	32,4
430	1680	80,0	39,4
420	160	78,5	52,9
420	860	89,7	68,5
	н. гептан		
420	620	68,3	19,7
420	940	78,9	28,6
420	1150	88,5	39,8
420	1860	94,2	56,6
420	3100	96,7	59,3

Из данных табл. 1 видно, что высокое давление тормозит термический крекинг парафиновых углеводородов. Торможение не может быть

отнесено за счет смещения химического равновесия. Об этом свидетельствует, в частности, сопоставление результатов термического и каталитического крекинга, проведенное в той же работе (см. ниже); такое сопоставление показывает, что при каталитическом крекинге распад углеводорода и образование газообразных и низкокипящих жидких продуктов протекают значительно интенсивнее, чем при термическом крекинге в тех же условиях температуры и давления.

Аналогичное торможение крекинга парафиновых углеводородов было наблюдено и в недавней работе [10] по исследованию распада пропана при 600° и давлениях 98 и 197 атм., а также н. бутана при 550° и давлениях 104 и 172 атм.

Следует также отметить, что с повышением давления выход низкокипящих продуктов крекинга снижается, и в продуктах крекинга растет относительное содержание более высококипящих углеводородов (по сравнению с исходными) [2].

Таким образом, при невысоких давлениях (несколько атмосфер) крекинг с повышением давления, как правило, ускоряется, а при высоких давлениях (сотни и тысячи атмосфер) замедляется.

В работе М. Г. Гоникберга и В. В. Воеводского [3] была проанализирована цепная схема распада парафиновых углеводородов. При этом было принято, что зарождение цепей происходит при распаде молекулы исходного углеводорода R_0H на более короткие радикалы, которые, взаимодействуя далее с R_0H, приводят к образованию радикалов R_0:

1) $R_0H \xrightarrow{k_1} R' + R'' \xrightarrow{+2R_0H} 2R_0 + R'H + R''H$.

Радикал R_0 может распадаться с образованием более короткого радикала R_1 и олефина.

2) $R_0 \xrightarrow{k_2} R_1 + \text{Ол}$.

Возможны также реакции взаимодействия R_0 с молекулами олефинов и образование более длинных радикалов. Эти реакции, повидимому, играют существенную роль при крекинге парафинов с добавками олефинов, но не могут являться основным процессом обрыва цепей в отсутствие добавок, особенно при высоких давлениях (см. [11]). Поэтому они исключаются из дальнейшего рассмотрения.

Образующиеся по реакции 2) радикалы могут в свою очередь вступать в реакцию с молекулами исходного углеводорода, продолжая цепь

3) $R_1 + R_0H \xrightarrow{k_3} R_0 + R_1H$

[см. правую часть уравнений реакции 1)].

Наконец, может происходить обрыв цепи либо на стенке (k_4), либо при взаимодействии (рекомбинации или диспропорционировании) радикалов R_0 (k_5), R_0 и R_1 (k_6) и R_1 (k_7).

На основании этой схемы получено выражение для скорости процесса w, отнесенной к концентрации исходного углеводорода (R_0H):

$$\frac{w}{(R_0H)} = \frac{2k_1k_2}{k_4 + \left[k_5 + \frac{k_2k_6}{k_3}\cdot\frac{1}{(R_0H)} + \frac{k_2^2k_7}{k_3^2}\cdot\frac{1}{(R_0H)^2}\right](R_0)}, \qquad (1)$$

где круглые скобки обозначают концентрации.

Анализ уравнения (1) для различных случаев преимущественного обрыва приводит к следующим результатам:

а) При преимущественном обрыве цепи на стенке скорость реакции (в указанных единицах) не зависит от давления (если не учитывать

влияния давления на значения констант скорости). Учет изменения констант скорости приводит к выводу о незначительном торможении реакции давлением.

б) При преимущественном обрыве цепи на радикалах исходного углеводорода реакция тормозится давлением:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}}\, k_2 (R_0H)^{-\frac{1}{2}}. \qquad (2)$$

в) При преимущественном обрыве цепи на коротких радикалах реакция ускоряется давлением:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \sqrt{\frac{2k_1}{k_7}}\, k_3 (R_0H)^{\frac{1}{2}}. \qquad (3)$$

г) При преимущественном обрыве цепей путем взаимодействия радикалов R_0 и R_1 скорость реакции не зависит от давления.

Приведенные результаты позволяют предположить, что при невысоких давлениях обрыв цепей при термическом крекинге происходит преимущественно при взаимодействии «коротких» радикалов R_1, а при высоких давлениях — при взаимодействии «длинных» радикалов R_0. Это предположение подтверждается рассмотрением соотношения вероятностей этих двух видов обрыва:

$$\frac{\delta_{(R_0)}}{\delta_{(R_1)}} = \frac{k_3^2 k_5}{k_2^2 k_7} (R_0H)^2. \qquad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что соотношение вероятностей обрыва на R_0 и R_1 пропорционально квадрату концентрации исходного углеводорода, т. е. оно весьма быстро увеличивается с повышением давления, что является качественным подтверждением высказанного выше предположения. Приближенное количественное рассмотрение этого вопроса, проведенное в работе [3], также приводит к заключению, что увеличение давления, скажем, с 5 до 500 атм. может обусловить указанное изменение процесса обрыва цепей.

Таким образом, применение высокого давления для исследования вопросов механизма термического крекинга парафиновых углеводородов оказалось плодотворным и позволило выяснить некоторые новые стороны этого процесса.

Вторым примером исследования механизма реакций в газовой фазе методом высокого давления было изучение гомогенного деструктивного гидрирования толуола. Кинетика этой реакции была исследована М. С. Немцовым и С. З. Левиным [12]. По данным этих авторов, скорость реакции не зависит от наличия металлической насадки и в первом приближении может быть выражена уравнением бимолекулярной реакции между толуолом и водородом. Экспериментально найденное значение энергии активации равнялось 66 000 кал/моль, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса оказался в 60 раз больше вычисленного по теории активных столкновений.

М. Г. Гоникберг и В. Е. Никитенков [4] исследовали гомогенное деструктивное гидрирование толуола при 450—490° и давлениях водорода до 1350 атм. Это исследование привело к следующим экспериментальным результатам:

а) Скорость реакции (измеренная по выходу бензола) возрастает с повышением концентрации водорода, но не пропорционально ей, а несколько

медленнее. Так, с увеличением концентрации водорода в 3,8 раза скорость реакции увеличивается приблизительно в 2,5 раза.

б) Скорость реакции приблизительно пропорциональна квадратному корню из концентрации толуола.

в) Величина поверхности стенок реакционного сосуда и отношение поверхности к объему не оказывают существенного влияния на скорость реакции.

г) В продуктах реакции обнаружены дифенил и дитолил.

д) Установлено, что в условиях реакции дибензил подвергается весьма значительному деструктивному гидрированию.

Следует отметить, что в более ранней работе Гофмана и Ланга [13] в опытах по термическому распаду толуола при 470° под давлением в продуктах реакции также был обнаружен дитолил. Шварц [14] изучал начальный период термического распада толуола (до 1 %), пропуская пары толуола через кварцевую трубку при 738—864° и быстро охлаждая продукты реакции. Газообразные продукты реакции состояли на 59—62 % из водорода и на 38—41 % из метана. Жидкие продукты содержали бензол и дибензил (1 моль дибензила на 1 моль образовавшегося газа). Автор пришел к заключению, что реакция протекает в следующие стадии:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{1} C_6H_5CH_2^{\bullet} + H^{\bullet};$$

$$C_6H_5CH_3 + H^{\bullet} \xrightarrow{2} C_6H_5CH_2^{\bullet} + H_2;$$

$$C_6H_5CH_3 + H^{\bullet} \xrightarrow{3'} C_6H_6 + CH_3^{\bullet};$$

или

$$C_6H_5CH_3 + H^{\bullet} \xrightarrow{3''} C_6H_5^{\bullet} + CH_4;$$

$$CH_3^{\bullet} + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{4'} CH_4 + C_6H_5CH_2^{\bullet};$$

или

$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{4''} C_6H_6 + C_6H_5CH_2^{\bullet};$$

$$2C_6H_5CH_2^{\bullet} \xrightarrow{5} C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5.$$

Предположение о разрыве связи C — C

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet},$$

как начальной стадии реакции, не позволяло объяснить высокого содержания водорода в продуктах реакции, в то время как предложенная авторами схема удовлетворительно объясняла образование водорода и количество образующегося дибензила.

Реакции 3′ и 3″ представляют интересный тип радикальных реакций. В последние годы были получены данные, свидетельствующие о значительной вероятности протекания реакций подобного типа [15—17]. Очевидно, что схема Шварца могла бы быть дополнена уравнением образования дитолила

$$C_6H_5CH_3 + H^{\bullet} \xrightarrow{3'''} H_2 + {}^{\bullet}C_6H_4CH_3,$$

хотя нельзя полностью исключить и реакции

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{1'} {}^{\cdot}C_6H_4CH_3 + H^{\cdot}.$$

Если принять изложенную выше схему реакции термического распада толуола, то можно заключить, что в присутствии водорода под давлением должны протекать процессы взаимодействия радикалов, образующихся при термическом распаде, с молекулярным водородом (а также с молекулами толуола и продуктов реакции). Взаимодействие с молекулами водорода приводит к образованию атомарного водорода и, тем самым, к развитию цепной реакции. Тогда вероятную схему механизма реакции деструктивного гидрирования толуола можно написать следующим образом:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{1} C_6H_5CH_2^{\cdot} + H^{\cdot} \text{ (зарождение цепи)}^1$$

$$C_6H_5CH_3 + H^{\cdot} \begin{cases} \xrightarrow{2} C_6H_5CH_2^{\cdot} + H_2 \\ \xrightarrow{3} {}^{\cdot}C_6H_4CH_3 + H_2 \\ \xrightarrow{4} C_6H_6 + CH_3^{\cdot} \\ \xrightarrow{5} C_6H_5^{\cdot} + CH_4 \end{cases}$$

$$H_2 + C_6H_5CH_2^{\cdot} \xrightarrow{6} C_6H_5CH_3 + H^{\cdot}$$

$$H_2 + {}^{\cdot}C_6H_4CH_3 \xrightarrow{7} C_6H_5CH_3 + H^{\cdot}$$

$$H_2 + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{8} CH_4 + H^{\cdot}$$

$$H_2 + C_6H_5^{\cdot} \xrightarrow{9} C_6H_6 + H^{\cdot}$$

$$C_6H_5CH_3 + {}^{\cdot}C_6H_4CH_3 \xrightarrow{10} C_6H_5CH_2^{\cdot} + C_6H_5CH_3$$

$$C_6H_5CH_3 + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{11} C_6H_5CH_2^{\cdot} + CH_4$$

$$C_6H_5CH_3 + C_6H_5^{\cdot} \xrightarrow{12} C_6H_5CH_2^{\cdot} + C_6H_6$$

$$H^{\cdot} + CH_4 \xrightarrow{13} CH_3^{\cdot} + H_2$$

$$H^{\cdot} + C_6H_6 \xrightarrow{14} C_6H_5^{\cdot} + H_2$$

$$\left.\begin{array}{l} 2C_6H_5^{\cdot} \xrightarrow{15} (C_6H_5)_2;\ 2C_6H_5CH_2^{\cdot} \xrightarrow{16} (C_6H_5CH_2)_2 \\ 2{}^{\cdot}C_6H_4CH_3 \xrightarrow{17} (C_6H_4CH_3)_2;\ 2{}^{\cdot}CH_3 \xrightarrow{18} C_2H_6 \end{array}\right\} \text{обрыв цепей}$$

Можно было бы написать и реакции «перекрестного» обрыва с образованием этилбензола, ксилола, метилдифенила, дифенилметана и других продуктов. В продуктах реакции обнаружены: этан [13], метилдифенил [13], дифенил [4,13] и дитолил [4,13]. Что касается дибензила, полученного в исследовании Шварца [14], то было показано [4], что он в условиях проведения опытов под давлением водорода сам подвергается деструктивной гидрогенизации.

Если предположить, что преимущественный обрыв цепи осуществляется на толильных радикалах, то анализ приведенной схемы приводит

[1] Можно также написать и реакцию 1′ (см. выше).

к следующему выражению для скорости реакции образования бензола:

$$w = \sqrt{\frac{k_1}{k_{17}}\frac{(k_4 + k_5)}{k_3}} \cdot (\mathrm{H_2}) \sqrt{(\mathrm{C_6H_5CH_3})} \left[k_7 + k_{10} \frac{(\mathrm{C_6H_5CH_3})}{(\mathrm{H_2})} \right]. \quad (5)$$

Аналогичные выражения получаются и при предположении, что преимущественный обрыв цепи происходит на метильных или фенильных (но не бензильных) радикалах.

Сопоставление уравнения (5) с результатами исследования, проведенного в работе [4] (см. выше), показывает, что это уравнение удовлетворяет полученным экспериментальным данным.

Таким образом, исследование деструктивного гидрирования толуола под высоким давлением позволило предложить схему цепного механизма этого процесса, на основании которой выведено уравнение скорости реакции, качественно согласующееся с результатами эксперимента.

Перейдем к рассмотрению применения высокого давления для исследования реакций в жидкой фазе и многофазных системах. М. Б. Нейман, М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, Ю. М. Шапоталов и В. С. Звездкин [18] исследовали влияние давления на скорость ионных реакций изотопного обмена на примере взаимодействия иодистого и бромистого н. пропила, соответственно, с ионами J^{131} и Br^{82} в спиртовом растворе. Оказалось, что константа скорости этих реакций возрастает с увеличением давления. Так, при 2400 атм. константа скорости реакции иодистого пропила с ионами иода увеличивается более чем в два раза, что характерно для «нормальных» бимолекулярных реакций (см. выше). Рассмотрение этих результатов с точки зрения метода переходного состояния позволяет заключить, что образование активированного комплекса в данном случае сопровождается уменьшением объема.

Высокое давление было также применено для исследования изомеризации насыщенных углеводородов. М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ и А. Е. Гаврилова [19] исследовали изомеризацию метилциклопентана в циклогексан при 80° в присутствии хлористого алюминия под давлением.

В работе Н. Д. Зелинского и М. Б. Туровой-Поляк [20] было установлено, что циклогексан в присутствии безводного хлористого алюминия обратимо изомеризуется в метилциклопентан. При 80° изомеризация практически не сопровождается побочными реакциями. Равновесие при низких температурах значительно сдвинуто в сторону циклогексана [1]. В цитированной работе [20] высказано предположение, что изомеризация протекает через промежуточную стадию дегидрирования углеводорода с выделением водорода. Однако это предположение не было экспериментально подтверждено.

Рассмотрим с точки зрения высказанных выше положений вопрос о влиянии давления на скорость изомеризации метилциклопентана в присутствии хлористого алюминия. Если одной из начальных стадий этого процесса является дегидрогенизация, протекающая с выделением водорода, то равновесие в этой стадии реакции с ростом давления должно сдвигаться в сторону исходных веществ, так как она сопровождается значительным увеличением объема. Это должно привести к уменьшению равновесной концентрации продукта дегидрогенизации с ростом давления и значительно понизить скорость дальнейших стадий изомеризации.

---

[1] Повышение давления должно весьма незначительно сместить равновесие еще больше в сторону циклогексана.

Таким образом, значительное снижение скорости изомеризации с ростом давления явилось бы одним из доводов в пользу предположения о дегидрогенизации как одной из начальных стадий изомеризации. Однако этот довод недостаточен, ибо такой же эффект вызвала бы любая реакция, сопровождающаяся увеличением объема, например распад исходного углеводорода по связям С — С.

Для получения дополнительных доводов в пользу рассматриваемого предположения следовало бы изучить и влияние давления водорода на скорость изомеризации. В этом случае должно наблюдаться более значительное торможение реакции изомеризации, чем под обычным гидростатическим давлением, так как водород — не только газ, создающий давление, но и один из продуктов реакции дегидрогенизации; следовательно, повышение его парциального давления должно дополнительно снизить равновесную концентрацию дегидрированного углеводорода.

Если же изомеризация углеводородов представляет собой внутримолекулярную перегруппировку, не сопровождающуюся выделением водорода, то она, как обычная мономолекулярная реакция, должна лишь незначительно тормозиться давлением, независимо от того, чем это давление осуществляется.

Проведенное исследование [19] показало, что изомеризация метилциклопентана в циклогексан в присутствии хлористого алюминия тормозится давлением значительно сильнее, чем это могло бы быть в случае внутримолекулярной перегруппировки, протекающей, как обычная мономолекулярная реакция. Наряду с этим было установлено, что давление водорода тормозит реакцию в значительно большей степени, чем давление азота (табл. 2).

Таблица 2

Изомеризация метилциклопентана в присутствии хлористого алюминия при 80°

Давление азота, атм.	Выход циклогексана, %	Давление водорода, атм.	Выход циклогексана, %
1	60,5	25	61
140	60	130	48,5
460	48,5	460	17
660	38,5	615	8

Таким образом, это исследование позволило расширить наши сведения о механизме изомеризации насыщенных углеводородов в присутствии хлористого алюминия; полученные результаты свидетельствуют в пользу предположения, что этот процесс включает в качестве одной из своих начальных стадий дегидрогенизацию с выделением водорода.

Установленные в работе [19] закономерности нашли подтверждение и при исследовании изомеризации н. гексана в присутствии хлористого алюминия. И в этом случае, как показала работа М. Г. Гоникберга, А. Е. Гавриловой и Б. А. Казанского [21], реакция изомеризации резко тормозится давлением водорода.

Метод высокого давления, повидимому, может найти широкое применение и при исследовании гетерогенных каталитических реакций. В работе [2] было исследовано влияние высокого давления на крекинг

н. гептана в присутствии алюмосиликатного катализатора. При этом были получены следующие данные:

Температура, °С	410	410	420	420
Среднее давление н. гептана, атм.	350	820	450	1100
Выход, вес. % к загрузке:				
Неизмененного н. гептана	54,5	37,4	35,0	20,9
Газообразных и жидких продуктов с т. кип. ниже 48°	31,8	45,3	51,1	64,5

Как видно из приведенных данных, каталитический крекинг н. гептана ускоряется высоким давлением. В то же время термический крекинг н. гептана тормозится высоким давлением (см. выше). Полученные результаты отражают существенное различие между термическим и каталитическим процессами. Повидимому, стадией, определяющей скорость каталитического крекинга, является адсорбция или иной вид взаимодействия углеводорода с катализатором; в этом случае должно наблюдаться ускорение процесса с повышением давления.

Следует также отметить, что высокое давление может оказаться полезным и для исследования свойств катализаторов. Об этом свидетельствуют исследования различных химических реакций в присутствии прессованных катализаторов (обзор этих работ дан в [1]).

Таким образом, высокое давление заслуживает серьезного внимания как один из новых методов исследования вопросов механизма химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
2. М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова, Б. А. Казанский. ДАН СССР, **89**, 483 (1953).
3. М. Г. Гоникберг, В. В. Воеводский. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 370 (1954).
4. М. Г. Гоникберг, В. Е. Никитенков. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 936 (1954).
5. G. Egloff. The reactions of pure hydrocarbons, N. Y., 1937.
6. G. Egloff, C. L. Thomas, C. B. Linn. Ind. Eng. Chem., **28**, 1283 (1936).
7. А. И. Динцес. Усп. химии, **7**, 405 (1938).
8. W. G. Appleby, W. H. Avery, W. K. Beerbott. J. Am. Chem. Soc., **69**, 2274 (1947).
9. А. И. Динцес, В. Р. Жаркова, А. В. Жерко, А. В. Фрост. Журн. общ. химии, **7**, 1063 (1937).
10. H. J. Hepp, F. E. Frey. Ind. Eng. Chem., **45**, 410 (1953).
11. А. Д. Степухович. ДАН СССР, **79**, 455 (1951).
12. М. С. Немцов. Усп. химии, **7**, 1617 (1938).
13. F. Hoffmann, K. Lang. Brennstoff-Chemie, **10**, 203 (1929).
14. M. Szwarc. J. Chem. Phys., **16**, 128 (1948).
15. Gomer, Noyes, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3390 (1949).
16. F. E. Blacket, W. E. Bell. Disc. Farad. Soc., № 14, 70 (1953).
17. B. de. B. Darwent. Disc. Farad. Soc., № 14, 129 (1953).
18. М. Б. Нейман, М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, Ю. М. Шаповалов, В. С. Звездкин, ДАН СССР, **92**, 365 (1953).
19. М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ, А. Е. Гаврилова. ДАН СССР, **83**, 81 (1952).
20. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Журн. общ. химии, 2, 666 (1932).
21. М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова, Б. А. Казанский. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 157 (1952).

Б. А. КРЕНЦЕЛЬ

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ В РЕАКЦИЯХ ХЛОРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

В развитии теоретических положений, характеризующих взаимное влияние атомов в молекуле органического соединения, большую роль сыграло исследование реакций хлорирования парафиновых и гидрохлорирования олефиновых углеводородов, выполненное в классических работах В. В. Марковникова [1].

В создании цепной теории, ставшей в настоящее время мощным орудием при изучении многих сложных химических превращений, немаловажную роль сыграло исследование процессов галоидирования, главным образом хлорирования, углеводородов.

Реакция хлорирования углеводородов является постоянным объектом изучения русской и советской химической школы, при ее помощи органическая химия обогатилась многими новыми представлениями.

Дальнейшее углубленное изучение закономерностей реакций хлорирования парафиновых углеводородов несомненно является плодотворным для расширения и развития наших представлений в области химической кинетики и реакционной способности углеводородных радикалов.

Изучение важнейших закономерностей реакций хлорирования парафиновых углеводородов имеет тем больший интерес, что хлорпроизводные углеводородов представляют собой важные для народного хозяйства продукты, имеющие как самостоятельное значение, так и являющиеся исходными полупродуктами для ряда ответственных синтезов.

Поэтому естественно, что эта область органического синтеза привлекала внимание многих ученых.

Экспериментальные работы, опубликованные в последние 10—15 лет в области хлорирования парафиновых углеводородов, касались вопросов термического, каталитического и фотохимического процессов хлорирования. При этом основное внимание исследователей было направлено на нахождение оптимальных условий получения конкретных продуктов хлорирования.

Наиболее полно изучено термическое хлорирование парафиновых углеводородов $C_1 - C_3$. Экспериментальные данные по этим реакциям позволили Мак-Би и Хассу [2] сформулировать «основные правила» термического хлорирования низших парафиновых углеводородов. Эти основные правила сыграли несомненно положительную роль в развитии теоретических исследований и разработке промышленных способов получения важнейших монохлорпроизводных алифатических углеводородов.

Несмотря на это, многие интересные вопросы, связанные с термическим хлорированием низших парафиновых углеводородов, оставались нерешенными. К числу таких вопросов относятся, например, влияние инертной поверхности на нижний температурный предел хлорирования, кинетические закономерности при хлорировании, роль объемной скорости реагирующих газов и другие.

В значительно меньшей степени, чем термическое хлорирование, исследованы каталитическое и фотохимическое хлорирование, преимущественно на примерах метана, этана и пропана.

Каталитическое хлорирование изучалось главным образом для выявления условий снижения температуры хлорирования с применением различных твердых катализаторов. До сих пор очень мало внимания уделялось вопросам гомогенного катализа в реакциях хлорирования парафиновых углеводородов. Тем не менее гомогенные катализаторы в радикальных реакциях приводят к весьма интересным результатам, как это показано А. В. Топчиевым [3] на примере активации процесса нитрования хлором и Н. М. Эмануэлем [4] при исследовании катализируемого бромистым водородом, хлором, окислами азота окисления пропана и других углеводородов. Следует ожидать, что применение гомогенных катализаторов в реакциях хлорирования газообразных парафиновых углеводородов окажется весьма плодотворным.

Многообразные превращения хлорпроизводных углеводородов, приводящие к получению таких практически ценных продуктов, как алифатические спирты, амины, алкилированные углеводороды различных классов и другие, открывают богатейшие возможности в исследовании реакционной способности углеводородных радикалов и изучении механизма сложных реакций. В этой области, связанной с хлорированием углеводородов, накоплен ряд чисто препаративных фактов, но не ставилось систематического изучения различных превращений алкилхлоридов.

В течение последних нескольких лет в Институте нефти АН СССР, сначала под руководством академика С. С. Наметкина, а затем академика А. В. Топчиева, автором с сотрудниками (Н. А. Покотило, Л. Н. Андреевым и Н. М. Толчинским) были проведены исследования в области хлорирования бутана и, частично, пропана и превращений бутил- и пропилхлоридов по реакциям гидролиза, аммонолиза, алкилирования и изомеризации.

Обширный экспериментальный материал этих исследований опубликован в ряде журнальных статей [5—11]. Поэтому в настоящей работе обращается внимание лишь на некоторые закономерности, представляющие с нашей точки зрения определенный интерес для рассмотрения вопросов химической кинетики и реакционной способности.

О РОЛИ ИНЕРТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ХЛОРИРОВАНИИ НОРМАЛЬНОГО БУТАНА

Хлорирование нормального бутана (содержание н. C_4H_{10}, по данным разгонки на колонне низкотемпературной ректификации, 98,5% по объему) проводилось в газовой фазе на установке, схематически представленной на рис. 1.

Бутан из газометра через промыватель с раствором едкого натра, осушительную колонну, заполненную прокаленным хлористым кальцием, и реометр направлялся в смеситель. Смеситель был окрашен в черный цвет и защищен черным экраном от прямого действия света. В этот же смеситель по стеклянной трубке из баллона через склянку Тищенко

с серной кислотой и реометр поступал газообразный хлор. Количество поступающих в смеситель углеводорода и хлора регулировалось по показаниям реометров при помощи соответствующих кранов.

Из смесителя реакционная смесь поступала в реакционную трубку из стекла «пирекс» диаметром 23 мм и длиной 700 мм. Реакционная трубка была помещена в электропечь, снабженную терморегулятором, позволяющим поддерживать в реакционной зоне температуру с точностью $\pm 5°$.

Степень использования хлора измерялась по содержанию его в отходящих газах, определенному с помощью поглощения непрореагировавшего хлора 20%-ным раствором KJ и последующего титрования выделившегося свободного иода раствором гипосульфита.

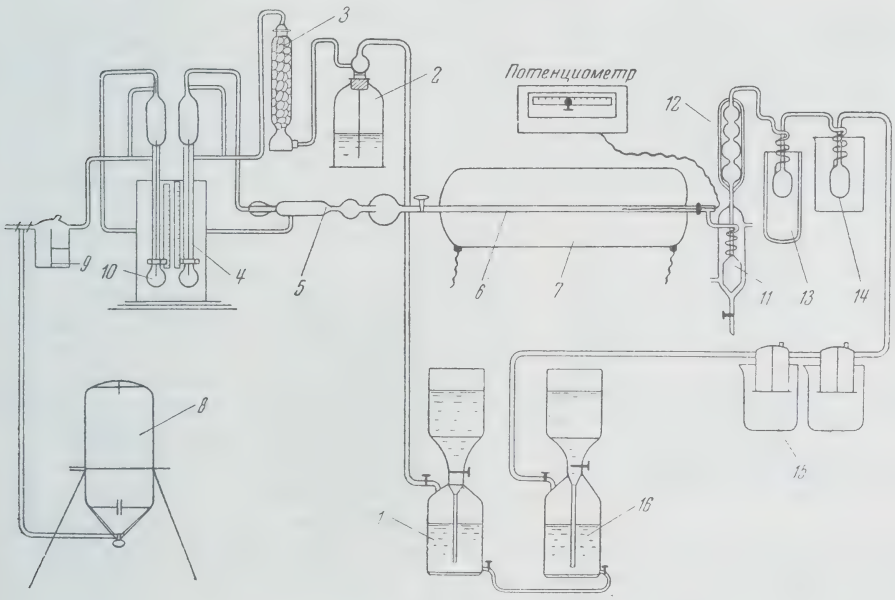


Рис. 1.

1 — газометр с бутаном; *2* — промыватель с раствором едкого натра; *3* — осушительная колонка с прокаленным $CaCl_2$; *4* и *10* — реометры; *5* — смеситель; *6*—реакционная трубка; *7* — электропечь; *8* — баллон с хлором; *9* — склянка Тищенко с серной кислотой; *11* — ловушка для улавливания конденсируемых продуктов реакции; *12* — шариковый холодильник; *13*, *14*, *15* — система для очистки выходящих газов; *16* — газометр для выходящих газов

С точки зрения практического использования реакции хлорирования парафиновых углеводородов, в том числе бутана, степень использования хлора имеет решающее значение, так как необходимо вести процесс в таких условиях, при которых хлор реагировал бы нацело. Наличие свободного хлора в газообразных или жидких продуктах реакции значительно осложняет последующие стадии обработки продуктов реакции и вызывает коррозию реакционного оборудования.

Исследование зависимости между температурой в реакционной зоне и степенью использования хлора проводилось примерно при 4—5-кратном избытке бутана в исходной газовой смеси и объемной скорости 70—80 час$^{-1}$. Как показали специальные опыты, в этих условиях достигается образование практически только монохлорпроизводных бутана. Для сравнения в качестве реакционного объема использовались пустая трубка и трубка,

заполненная инертным наполнителем (отрезки стеклянных трубок длиной примерно 4—5 мм при диаметре 1,5—2 мм).

Полное использование хлора достигается при температуре, близкой к 300°, причем наблюдается интересная закономерность при сравнении результатов опытов в пустой трубке и в трубке, заполненной инертным наполнителем, графически показанная на рис. 2.

При хлорировании в трубке с инертным наполнителем реакция начинается при более низкой температуре, чем в пустом реакторе. До определенной температуры степень использования хлора в наполненной трубке остается большей, а затем (выше примерно 250°) степень превращения хлора в такой трубке отстает от использования хлора в пустом реакторе. При 300° в обоих случаях достигается полное использование хлора.

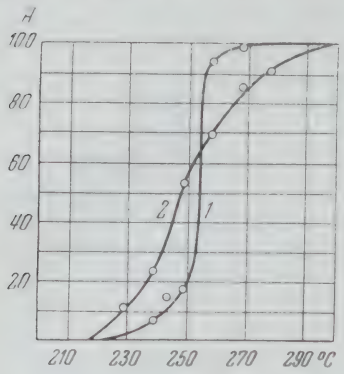


Рис. 2. Зависимость степени (%) использования хлора (A) от температуры.

1 — пустая трубка; 2 — трубка с инертным наполнителем

Таким образом, в данном случае наблюдается интересный случай «перехода» гетерогенного процесса в гомогенный. По-видимому, при температуре до 250° происходит гетерогенный процесс, переходящий при более высокой температуре в объем. Следовательно, в изученных условиях опыта цепной процесс хлорирования газообразного парафина начинается на поверхности насадки. Зарождение цепей и их последующее развитие, повидимому, происходят не только в объеме, но и на поверхности, причем в условиях сравнительно низких температур реакции превалирует гетерогенный процесс, и поверхность реакционной трубки в этих условиях способствует увеличению степени использования хлора. Надо, однако, иметь в виду, что применение инертного наполнителя в реакционной трубке приводит к снижению начальной температуры хлорирования, но не снижает температуры, при которой происходит полное превращение хлора. Уместно обратить здесь внимание на то, что, по опубликованным в литературе данным Тафта и Страттона [12], при фотохимическом хлорировании изобутана реакция в значительной степени протекает на поверхности реакционного сосуда, на которой концентрация реагентов выше, чем в газовом объеме.

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ БУТИЛХЛОРИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Для изучения процесса термического хлорирования бутана, а также в связи с отмеченными выше наблюдениями относительно роли инертной поверхности в реакциях хлорирования парафиновых углеводородов, представлялось интересным изучить термическую устойчивость некоторых хлористых алкилов в различных условиях.

В литературе отсутствуют данные относительно термической устойчивости ряда хлористых алкилов, в том числе и бутилхлоридов. Имеющиеся отдельные данные по устойчивости алкилхлоридов при различных температурах получены различными авторами в статической системе и не представляют существенного интереса для решения вопросов, связанных с осуществлением процессов хлорирования углеводородов в проточной системе.

Изучение термической устойчивости бутилхлоридов проводилось в обычной струйной установке.

Хлорид с помощью точно дозирующей бюретки подавался в испарительную часть реакционной трубки. Пары хлорида далее проходили через реакционную трубку и затем конденсировались в двух последовательно соединенных ловушках, заполненных водой. Выделяющийся при разложении хлоридов хлористый водород поглощался водой, и затем титрованием водного раствора хлористого водорода определялось количество разложившегося хлорида, выражаемое в процентах к исходному продукту.

На этой установке изучалась термическая устойчивость 1-хлорбутана, 2-хлорбутана, изобутилхлорида, а также изоамилхлорида.

В некоторых опытах, поставленных для выяснения влияния инертной и каталитической поверхности на термическую устойчивость хлоридов, реакционная трубка заполнялась инертным наполнителем в виде отрезков стеклянной трубки или катализаторами, в качестве которых брались природный алюмосиликат — асканит или железные стружки.

Результаты исследования термической устойчивости 1-хлорбутана при различных временах пребывания его в реакционной зоне приведены в табл. 1.

Таблица 1

Разложение 1-хлорбутана в отсутствие и в присутствии инертного наполнителя

(вес. % к исходному хлориду)

Температура, °C	Время пребывания, сек.					
	без наполнителя			с наполнителем		
	36	4,5	3	36	4,5	3
220	0,115	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
240	0,25	»	»	—	—	—
260	0,40	0,16	0,10	0,33	0,30	0,20
300	1,40	0,49	0,68	1,28	0,51	0,23
320	3,78	2,50	2,18	1,70	0,98	0,57
340	14,55	3,90	3,56	—	1,27	0,85
360	46,50	7,50	—	8,15	2,00	1,77
380	74,50	26,80	20,3	15,5	5,20	4,62
400	—	40,50	23,0	30,0	9,78	—

Данные табл. 1 показывают, что наличие в реакционной трубке инертной стеклянной поверхности приводит к значительному уменьшению степени разложения хлорида. Это хорошо дополняет ранее наблюденный нами факт снижения температуры хлорирования при проведении реакции между хлором и н. бутаном в трубке с инертным стеклянным наполнителем.

Газообразные продукты реакции разложения хлорида не содержали хлора (проба с иодистым калием), и поэтому следует считать, что разложение протекает только по реакции

$$C_4H_9Cl \rightleftarrows C_4H_8 + HCl.$$

Проведение реакции в присутствии катализаторов приводит к резкому увеличению степени разложения 1-хлорбутана, которое на асканите

практически нацело проходит уже при 260°. Продукты разложения бутилхлорида на катализаторах также не содержали хлора, и поэтому можно считать, что химизм в этом случае оставался таким же, как и при чисто термическом разложении.

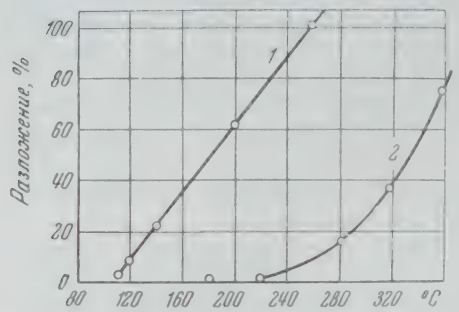


Рис. 3. Разложение 1-хлорбутана на катализаторах.

1 — асканит; 2 — железная стружка

Результаты исследования термической устойчивости 1-хлорбутана в присутствии катализаторов представлены графически на рис. 3.

Термическая устойчивость 2-хлорбутана изучалась тем же методом, что и разложение 1-хлорбутана. Однако поскольку предварительные опыты показали меньшую термическую устойчивость этого хлорида, температурные пределы опытов были несколько изменены и опыты проводились при температурах 170—380°.

Зависимость степени разложения 2-хлорбутана от температуры и наличия инертной поверхности в реакционной трубке представлена на рис. 4.

Полученные данные показывают, что в обоих случаях инертная поверхность, заменяющая реакционную трубку, приводит к снижению степени разложения хлоридов при прочих равных условиях.

Присутствие асканита, даже при малом времени пребывания хлорида в реакционной зоне, приводит при температуре 110° и выше к заметному разложению 2-хлорбутана. Этим, повидимому, и объясняется резкое снижение выхода 2-хлорбутана при гидрохлорировании н. бутилена в присутствии асканита при температуре выше 110°, наблюдавшееся нами ранее.

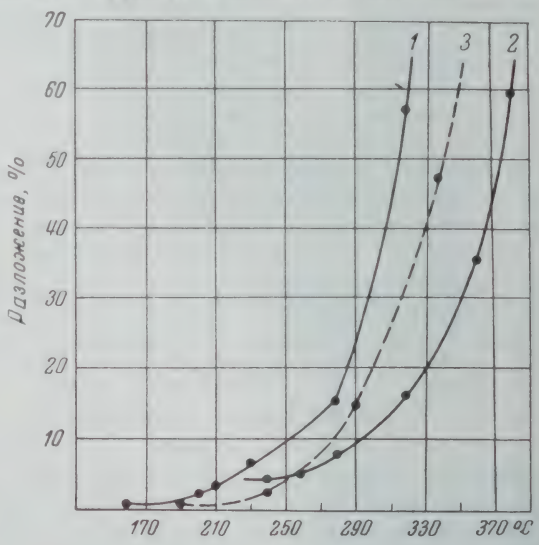


Рис. 4. Разложение 2-хлорбутана.

1 — пустая трубка 36 сек.; 2 — пустая трубка 3 сек.; 3 — трубка со стеклянной набивкой 36 сек.

Из данных, содержащихся в табл. 2, следует, что при повышении температуры выше 300° термическая устойчивость изобутилхлорида близка к 1-хлорбутану, но значительно выше, чем у 2-хлорбутана, т. е. положение атома хлора в хлориде, повидимому, в большей степени сказывается на термической устойчивости его при высоких температурах, чем строение углеродного скелета.

Закономерности, наблюдаемые нами при изучении термической устойчивости бутилхлоридов, были подтверждены также с изоамилхлоридом.

Таблица 2

Сравнительная степень разложения изобутилхлорида, 1- и 2-хлорбутанов
(в вес. % к хлориду)

Температура, °С	Изобутилхлорид	2-Хлорбутан	1-Хлорбутан
250	13,0	10,0	0,35
300	37,0	34,8	1,40
350	45,0	86,0	48,0

Экспериментальные наблюдения в отношении термической устойчивости ряда хлористых алкилов вполне соответствуют современным воззрениям на цепной механизм подобных реакций, развитый Н. Н. Семеновым [13—14] в его последних статьях.

О КАТАЛИЗАТОРАХ ХЛОРИРОВАНИЯ И ЗНАЧЕНИЯХ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ БУТАНА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

В начале нашего сообщения упоминалось относительно роли гетерогенного и гомогенного катализа в таких цепных реакциях, как хлорирование парафиновых углеводородов. В литературе до сих пор отсутствовали данные систематического исследования действия различных катализаторов в реакциях хлорирования углеводородов, хотя многие исследователи использовали некоторые твердые катализаторы для хлорирования парафинов в газовой фазе. Так, Ю. Г. Мамедалиев с сотрудниками применял двухлористую медь, осажденную на пемзе, для хлорирования метана [15]. Другие исследователи использовали в качестве катализатора хлорирования пропана также хлорную медь, отложенную на силикагеле и других носителях.

Опубликованные экспериментальные данные в этом направлении позволяют предполагать, что при температурах, близких к 300° (при хлорировании пропана), происходит гетерогенная реакция, описывающаяся следующим примерным механизмом:

а) $CuCl_2 \rightarrow CuCl + Cl$;

б) $CuCl + Cl + C_3H_8 \rightarrow HCuCl_2 + C_3H_7$;

в) $HCuCl_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} CuCl + HCl$;

г) $CuCl + Cl_2 \rightarrow CuCl_2 + Cl$;

д) $Cl + C_3H_7 \rightarrow C_3H_7Cl$.

Представляло интерес выяснить роль некоторых катализаторов реакции хлорирования бутана и сравнить их действие с охарактеризованным выше влиянием инертной поверхности, заполняющей реакционную трубку.

Опыты проводились в струйной системе, уже описанной нами. Исходный бутан содержал по анализу на колонне низкотемпературной ректификации (в объемных процентах): н. бутана 97,0, изобутана 0,55, пропана 1,9, высших 0,55. Методика проведения опытов сохранялась прежней.

Было исследовано действие следующих катализаторов: активной окиси алюминия, силикагеля, силикагеля, пропитанного хлорной медью, и железного катализатора.

Опыты с катализаторами SiO_2, Al_2O_3 и $SiO_2 + CuCl_2$ проводились при объемной скорости около 300 $час^{-1}$ и молярном отношении бутана и хлора

4,5 : 1, при котором, как уже упоминалась ранее в условиях термического хлорирования, образовавшиеся продукты хлорирования практически нацело состояли из монохлорбутанов.

На рис. 5 графически представлена зависимость степени использования хлора от температуры при хлорировании бутана в присутствии ряда катализаторов. Полученные экспериментальные данные показывают, что катализаторы значительно снижают начальную температуру хлорирования, и, например, на силикагеле уже при 180° достигается 100%-ное использование хлора. Существенным отличием от термического хлорирования является то, что при каталитическом процессе практически на всех испытанных катализаторах образуются жидкие продукты реакции, содержащие 50—55% дихлоридов, в то время как в отсутствие катализаторов при тех же избытках углеводорода в реакционной смеси образуются только монохлорбутаны. Таким образом, в присутствии катализаторов, характеризующихся высокоразвитой поверхностью, процесс хлорирования бутана идет более глубоко с образованием значительного количества дихлорпроизводных.

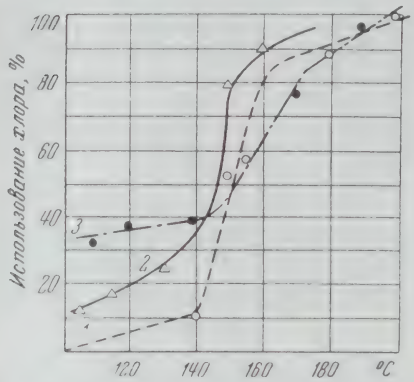


Рис. 5. Хлорирование бутана на гетерогенных катализаторах. Отношение Cl_2 : бутан = 1 : 4,5. Объемная скорость 300 час$^{-1}$.

Катализаторы: 1 — Al_2O_3; 2 — SiO_2; 3 — SiO_2 + $CuCl_2$

Особого рассмотрения заслуживают опыты с железным катализатором. Железный катализатор представлял собой спиральки диаметром 2 мм из нержавеющей стали марки 18/8. Этот катализатор был принят нами в связи с нашими прежними наблюдениями относительно каталитического действия стенок железной реакционной трубки при исследовании термического хлорирования бутана. Указанный катализатор оказался весьма активным, и реакция хлорирования бутана в его присутствии протекала практически нацело уже при комнатной температуре. Высокая активность катализатора не позволила снять кинетическую кривую и определить энергию активации обычным путем.

Любопытно, что в присутствии этого катализатора процесс хлорирования бутана отличался неустойчивостью, и степень использования хлора значительно зависела от отношения бутана и хлора, чего не наблюдалось при хлорировании бутана в присутствии окиси алюминия и силикагеля.

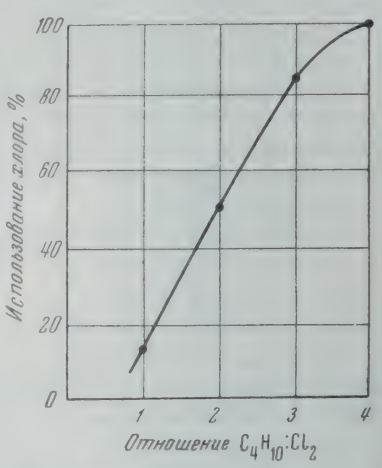


Рис. 6. Зависимость степени использования хлора от соотношения между бутаном и хлором при хлорировании бутана на железном катализаторе

Зависимость степени использования хлора от соотношения между реагирующими газами при объемной скорости 300 час$^{-1}$ и температуре 70—80° приведена на рис. 6.

Хлориды, полученные при хлорировании бутана с железным катализатором, содержали 45,4% монохлоридов и остальное — дихлориды с незначительным содержанием трихлоридов. Таким образом, как и в предыдущих случаях, катализатор вызывал усиленное образование дихлорпроизводных.

Такими же каталитическими свойствами, как железный катализатор указанного типа, обладала железная руда Халиловского месторождения. Результаты хлорирования бутана с этим катализатором не отличались от рассмотренных выше — хлорирование протекало со 100%-ным использованием хлора уже при комнатной температуре. Продукт реакции содержал также около 50% дихлоридов.

Следует обратить внимание на то, что при хлорировании бутана в присутствии железного катализатора не происходит заметной коррозии металла — образовавшаяся на поверхности катализатора пленка хлорного железа оказывается достаточно прочной.

Представляется наиболее вероятным, что в действительности катализатором является именно эта пленка хлорного железа, которая может играть роль переносчика хлора. Механизм действия ее, как и хлорной меди при пропитке ею силикагеля, можно представить себе связанным с вылетом ионов хлора из пленки в газовый объем и последующим непрерывным возобновлением пленки. Предполагаемый механизм катализа нуждается в экспериментальной проверке.

Сравнительная активность различных гетерогенных катализаторов может быть охарактеризована рассчитанными нами кажущимися значениями энергии активации реакции хлорирования н. бутана, приведенными в табл. 3.

Таблица 3

Значение энергии активации хлорирования н. бутана в различных условиях

Условия хлорирования	Энергия активации, кал/моль
Без катализатора	39000
С инертным наполнителем	17000
В присутствии активной окиси алюминия	14700
В присутствии силикагеля	8200
В присутствии силикагеля, пропитанного хлорной медью	4350
В присутствии железного катализатора	$<$ 4000

Обращает на себя внимание снижение энергии активации хлорирования при использовании силикагеля, пропитанного хлорной медью, по сравнению с чистым силикагелем. Это, повидимому, объясняется приведенным выше механизмом действия хлорной меди при хлорировании пропана.

В последние годы большой интерес проявляется к реакциям хлорирования парафинов в среде расплавов некоторых солей — хлороносчиков и к осуществлению в их присутствии окислительного хлорирования. В литературе указывается, что применение расплавов главным образом солей меди позволяет успешно разрешить задачу поддержания устойчивого термического режима.

Однако положительных результатов не было достигнуто вследствие протекания реакций окисления, в результате чего образовывалась сложная

смесь продуктов окисления и хлорирования бутана. Повидимому, окислительное хлорирование углеводородов $C_3 - C_5$ (и выше) сопряжено со значительными затруднениями вследствие их более легкой окисляемости в условиях окислительного хлорирования по сравнению с метаном. Это интересное в теоретическом и практическом отношениях направление исследований в области хлорирования низших парафиновых углеводородов заслуживает серьезного систематического изучения. Можно предполагать, что углубленное исследование механизма и кинетики процессов окислительного хлорирования углеводородов окажется весьма полезным с точки зрения разъяснения механизма сопряженных цепных реакций — окисления и хлорирования.

Исходя из цепного механизма реакций хлорирования парафиновых углеводородов, следует ожидать, что вещества, легко образующие свободные радикалы, должны каталитически действовать на хлорирование.

Экспериментально было изучено каталитическое действие тетраэтилсвинца при хлорировании этана и пропана. Оказалось, что этот катализатор способствует снижению температуры хлорирования. Так, например, при хлорировании этана реакция примерно на 95% протекает при температуре 130°, тогда как термическое хлорирование в отсутствие катализатора начинается лишь при 280°. Полученный в присутствии тетраэтилсвинца продукт хлорирования этана содержал 80% этилхлорида и 20% дихлорэтана и полихлоридов, т. е. примерно соответствовал продукту, получаемому при обычном термическом хлорировании этана. Интересно, что высокая эффективность гомогенного катализатора достигается при крайне незначительных концентрациях его в реагирующей смеси, составляющих около 0,002% по объему. Такие же хорошие результаты достигаются при хлорировании пропана. В этом случае 95% хлора реагирует при температуре 136—140°. Хлорпроизводные содержат 31% изопропилхлорида, 45% пропилхлорида и 24% дихлорпроизводного.

В последние годы, характеризующиеся многими интересными работами в области гетерогенного катализа, к сожалению, сравнительно мало уделялось внимания гомогенному катализу вообще, в частности хлорированию углеводородов. Тем не менее гомогенный катализ, с нашей точки зрения, обладает богатейшими возможностями как относительно использования его для выяснения важных теоретических вопросов химической кинетики и реакционной способности, так и для создания новых химико-технологических процессов переработки углеводородов в различные продукты органического синтеза.

Исследования А. В. Топчиева [3] показали впервые, что хлор является гомогенным катализатором реакций нитрования углеводородов окислами азота в газовой фазе. При этом, наряду с основными продуктами реакции — нитропроизводными углеводородов, наблюдалось образование и хлоридов. Это давало основание предполагать, что при определенных соотношениях между хлором и окислами азота реакцию можно направить практически нацело в сторону образования хлоридов, используя окислы азота как гомогенный катализатор процесса хлорирования.

Для проверки этого положения реакция между бутаном и хлором проводилась в обычной струйной установке с подпиткой реакционной газовой смеси двуокисью азота в количестве 2%. В присутствии этого количества двуокиси азота хлорирование начиналось при более низкой температуре, и при 150° степень использования хлора достигала 44%, в то время как при термическом процессе при этой температуре реакция совсем не проходит.

Дальнейшее изучение совместных реакций хлорирования и нитрования парафиновых углеводородов представляет значительный теоретический интерес для развития наших представлений в области механизма радикальных реакций.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ

В последние годы внимание исследователей все больше привлекают реакции фотохимического хлорирования углеводородов. Интерес к фотохимическому хлорированию вызывается тем, что этот процесс может быть

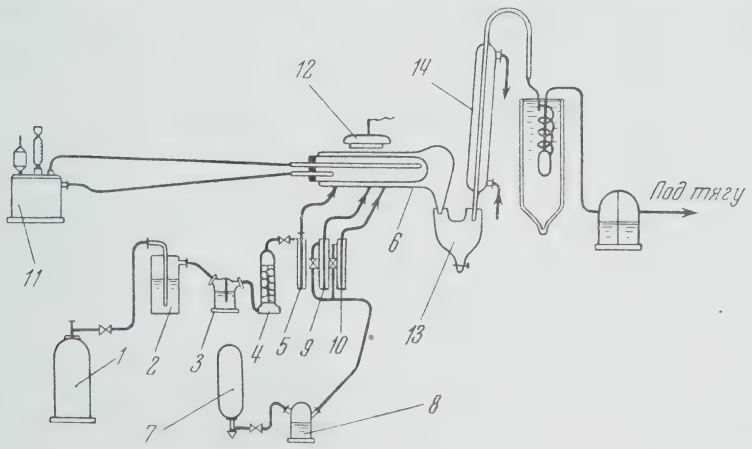


Рис. 7. Схема установки фотохимического хлорирования

успешно осуществлен при низких температурах с высокой степенью превращения исходных реагентов.

Так, хлорирование этана протекает при температуре 125—150° и при отношении этана к хлору, близкому к эквимолекулярному. Продукты реакции состоят из хлористого этила и дихлорэтана, отношение которых в оптимальных опытах составляло 6,4 : 1 при общем использовании хлора в 98,5%.

Особого внимания заслуживает то, что при фотохимическом хлорировании этана и пропана производительность единицы реакционного объема оказывается значительно больше, чем при термическом хлорировании.

В развитие наших работ в области хлорирования низших парафиновых углеводородов было изучено фотохимическое хлорирование н. бутана в условиях струйной установки, схематически изображенной на рис. 7.

Бутан из баллона *1* поступал в промыватель *2*, заполненный концентрированной серной кислотой, и затем в склянку Тищенко *3*, залитую раствором едкого натра. Освобожденный от непредельных углеводородов бутан высушивался прокаленным хлористым кальцием в осушителе *4* и через реометр *5* поступал в реакционный аппарат *6*. Реакционный аппарат состоял из концентрически расположенных стеклянных трубок диаметром 44 и 42 мм и длиной 600 мм.

Хлор из баллона *7* проходил через склянку Тищенко *8*, заполненную серной кислотой для осушки, и через реометры *9* и *10* также вводился в реакционную трубку. Внутри реакционного аппарата циркулировала по внутренней концентрической трубке вода, температура которой поддерживалась в заданных пределах в термостате *11*.

Реакция хлорирования $C_4H_{10} + Cl_2 \rightarrow C_4H_9Cl + HCl$ осуществлялась в кольцевом пространстве реакционной трубки, облучаемом кварцевой лампой *12* (220 вт), расположенной по вертикали на расстоянии 260 мм от реакционной трубки. Продукты хлорирования стекали в приемник *13*, пришлифованный к реакционной трубке и соединенный с обратным холодильником *14*. Последующая конденсация и улавливание продуктов реакции понятны из схемы и в пояснениях не нуждаются.

Отношение между бутаном и хлором варьировалось в пределах от 3 : 1 до 10 : 1 и температура в реакционном пространстве — от 7 до 75°. Объемная скорость во всех опытах была 100—200 $час^{-1}$.

Результаты опытов фотохимического хлорирования бутана приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты фотохимического хлорирования бутана

Отношение бутана к хлору по объему	Температура, °С	Степень использования хлора, %	Выход монохлоридов, % к продуктам реакции
3,1 : 1	35—36	85,0	49,2
10 : 1	35	100,0	69,2
5,5 : 1	35	99,5	64,5
5,5 : 1	70	99,5	67,6
5,9 : 1	52	100,0	77,4
5,6 : 1	7—10	95,3	70,0
3,6 : 1	46	100,0	50,0

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что в отличие от процесса термического хлорирования бутана увеличение избытка углеводорода в реакционной смеси даже до 10-кратного не приводит к образованию только монохлорбутанов, так как во всех условиях в значительном количестве образовывались продукты, кипящие выше монохлоридов бутанов. Как показал анализ этих продуктов, они целиком состоят из дихлорбутанов.

$C_4H_8Cl_2$. Найдено %: Cl 54,64; 54,79
Вычислено %: Cl 55,8

Образование дихлорбутанов при фотохимическом хлорировании бутана, повидимому, объясняется весьма эффективным действием света, который вызывает более глубокое хлорирование углеводорода. Состав монохлорбутанов не отличался от продуктов термического хлорирования бутана.

Как мы и предполагали, производительность реакционного объема была значительно выше, чем при термическом процессе, а именно: выход хлоридов (в г/л реакционного объема) при термическом хлорировании бутана 300, при фотохимическом хлорировании 450.

Результаты каталитического и фотохимического хлорирования н. бутана обращают внимание на весьма интересную закономерность — снижение температуры хлорирования (за счет катализаторов или фотохимического эффекта) всегда приводит к увеличению выхода дихлорпроизводных.

НЕКОТОРЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИСТЫХ АЛКИЛОВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Среди возможных направлений химических превращений хлористых алкилов, наряду с другими, представляет интерес взаимодействие их с углеводородами для получения алкилированных парафиновых и ароматических углеводородов различного строения.

Использование хлористых алкилов как алкилирующих агентов впервые было открыто А. М. Бутлеровым в его исследованиях (совместных с Лермонтовой) в области алкилирования олефинов галоидалкилами.

В дальнейшем работы в этом направлении были продолжены А. П. Эльтековым, открывшим синтез триптена по реакции алкилирования углеводородов C_5 иодистым метилом в присутствии окиси свинца. Позднее Б. Л. Молдавский с сотрудниками усовершенствовали реакцию Эльтекова, экспериментально показав, что малодоступный иодистый метил с успехом может быть заменен хлористым метилом, а окись свинца — более дешевой окисью магния.

По данным Шмерлинга [16] и других исследователей, парафины и нафтены, в противоположность ароматическим углеводородам, не алкилируются галоидными алкилами в присутствии хлористого алюминия. Было показано, что в данном случае вместо реакции алкилирования происходит межмолекулярная гидрогенизация, вследствие которой галоидалкил восстанавливается в соответствующий парафин и хлористый водород. При алкилировании изобутана и изопентана изопропилхлоридом в присутствии хлористого алюминия наблюдалось образование из изопропилхлорида пропана с выходом до 90% от теории.

Патентная литература последних лет содержит ряд публикаций, предлагающих осуществлять алкилирование изопарафинов галоидалкилами в присутствии кислотных катализаторов. Однако систематических исследований в этой области в литературе не опубликовано. Между тем исследование взаимодействий хлористых алкилов с углеводородами различных классов представляет также и теоретический интерес для развития наших представлений о химизме и механизме реакций алкилирования.

В последнее время А. В. Топчиевым, Б. А. Кренцелем и Л. Н. Андреевым [17—19] было предпринято систематическое изучение реакций взаимодействия хлористых алкилов с парафиновыми и ароматическими углеводородами в присутствии в качестве катализаторов серной кислоты и ее комплекса с хлористым алюминием $AlCl_2 \cdot HSO_4$. При экспериментальном изучении было обращено внимание на некоторые факты, представляющие интерес с точки зрения изучения химической кинетики и механизма реакций алкилирования.

А. Алкилирование изопентана изопропилхлоридом и третичным бутилхлоридом в присутствии серной кислоты

Алкилирование изопентана изопропилхлоридом в присутствии в качестве катализатора серной кислоты приводит к образованию смеси углеводородов, содержащих 15% гексанов, 8% гептанов, 62—65% октанов и некоторое количество вышекипящих углеводородов.

Основная часть углеводородов — октаны представляли собой малоразветвленные изомеры — 2,4-, 2,3- и 2,6-диметилгексаны, 2-метил-3-этилпентан.

На основании полученных данных можно считать, что в процессе взаимодействия изопентана с изопропилхлоридом происходит реакция деструктивного алкилирования. Интересно отметить, что сам изопентан с серной кислотой в условиях опытов (как показали специальные опыты) изменений не претерпевает.

Любопытные данные были получены при изучении влияния времени реакции взаимодействия изопентана с изопропилхлоридом на выход продуктов реакции. Экспериментальные наблюдения показаны графически на рис. 8.

На основании уравнения, описывающего экспериментальные данные, можно предполагать, что процесс алкилирования идет с обязательным

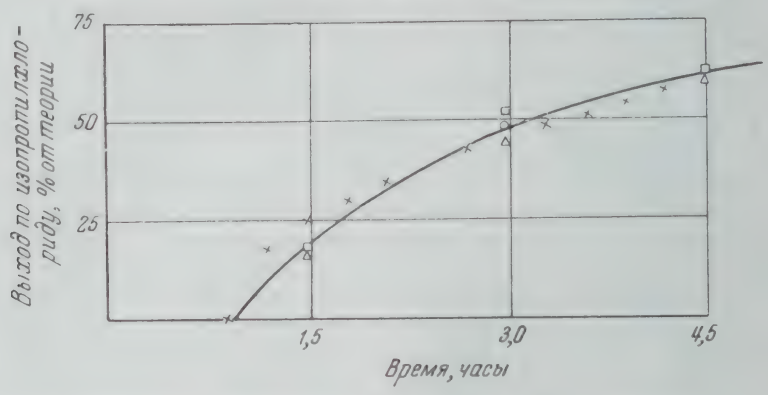


Рис. 8. Алкилирование изопентана 2-хлорпропаном. Катализатор — серная кислота. Влияние времени реакции алкилирования: $W = 31,7709\,(\tau - 0,9)^{0,5}$ час. $W = 4,1\,(\tau - 54)^{0,5}$ мин. Время полного превращения 649 мин.

первоначальным индукционным периодом. Повидимому, механизм реакции алкилирования изопентана изопропилхлоридом нельзя сводить к распаду изопропилхлорида $C_3H_7Cl \rightleftarrows C_3H_6 + HCl$ и алкилированию изопентана пропиленом в момент его образования. Более правдоподобно предположить образование какого-то промежуточного соединения. Этот вопрос представляет существенный теоретический и практический интерес и заслуживает более детального изучения. Проведенные опыты пока не дают возможности сделать однозначного вывода в этом отношении.

При алкилировании изопентана третичным бутилхлоридом также в присутствии серной кислоты образуются сильно разветвленные углеводороды и точно так же, как и с изопропилхлоридом, наблюдается деструктивное алкилирование.

Обращает на себя внимание зависимость выхода продуктов реакции от концентрации серной кислоты, графически представленная на рис. 9. Как видно из графика, эта зависимость характеризуется наличием максимума, соответствующего примерно 102% концентрации кислоты. Снижение выхода продуктов реакции при дальнейшем увеличении концентрации кислоты связано, повидимому, с разложением третичного бутилхлорида и усилением побочных реакций.

Также интересно то, что уравнения, характеризующие изучаемую зависимость для случаев алкилирования изопентана изопропилхлоридом и третичным бутилхлоридом, однотипны. В самом деле:

а) для реакции $C_5H_{12} + C_3H_7Cl$

$$W = 55 - 16\,(101{,}5 - c)^{0,5};$$

б) для реакции $C_5H_{12} + C_4H_9Cl$

$$W = 96 - 8\,(94 - c)^{0,5}.$$

Этот вопрос заслуживает дальнейшего исследования при изучении механизма алкилирования хлористыми алкилами.

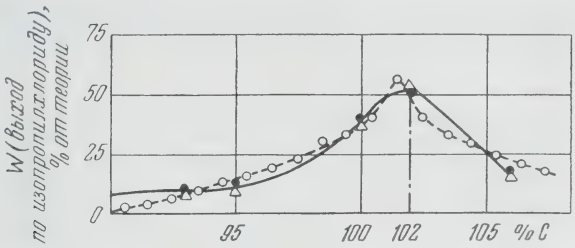


Рис. 9. Сернокислотное алкилирование изопентана изопропилхлоридом. Влияние концентрации кислоты C; $W = 55 - 16\,(101{,}5 - C)^{0,5}$

Б. Взаимодействие хлористых алкилов с углеводородами в присутствии комплекса хлористого алюминия с серной кислотой $AlCl_2 \cdot HSO_4$

Выше уже упоминалось, что в присутствии хлористого алюминия взаимодействие хлористых алкилов с парафиновыми углеводородами приводит к реакции межмолекулярной гидрогенизации, вследствие чего не образуются ожидаемые углеводороды. С другой стороны, нашими работами было показано, что в присутствии вместо хлористого алюминия серной кислоты не происходит заметной реакции межмолекулярной гидрогенизации, а идет алкилирование парафинового углеводорода хлористым алкилом. В связи с этим особый интерес представляет комплекс $AlCl_2 \cdot HSO_4$, каталитические свойства которого мало изучены.

В литературе почти отсутствуют экспериментальные исследования, затрагивающие вопросы применения этого комплекса как катализатора в реакциях алкилирования.

Н. Г. Сидорова и Е. А. Вдовцева [20] применяли комплекс хлористого алюминия с серной кислотой для препаративных целей при конденсации бензола с галоидопроизводными углеводородами. Были получены хорошие выходы соответствующих замещенных ароматических углеводородов, но сам процесс изучению не подвергался. Работы по алкилированию с этим катализатором парафиновых углеводородов в литературе отсутствуют.

Комплекс хлористого алюминия с серной кислотой образуется по реакции

$$AlCl_3 + H_2SO_4 \rightarrow AlCl_2 \cdot HSO_4 + HCl.$$

При алкилировании изопентана изопропилхлоридом и третичным бутилхлоридом в присутствии этого комплекса мы не наблюдали межмолекулярной гидрогенизации, и продукты реакции представляли собой смесь углеводородов, содержащую, например, при взаимодействии изопентана с изопропилхлоридом — 18% гексанов, 22% гептанов и 60% октанов

с примесью более высокомолекулярных углеводородов. Найденная зависимость выхода продуктов алкилирования от времени реакции дает основание считать, что в данных опытах, в отличие от опытов в присутствии серной кислоты, отсутствует период индукции и значительно возрастает расчетное время полного превращения изопропилхлорида. Указанное отличие объясняется, повидимому, иным механизмом алкилирования.

Результаты опытов алкилирования изопентана третичным бутилхлоридом с комплексом $AlCl_2 \cdot HSO_4$ позволяют прийти к следующему заключению:

1) выход целевого продукта реакции в исследованном интервале времени реакции (от 1,5 до 4,5 часа) практически не зависит от времени:

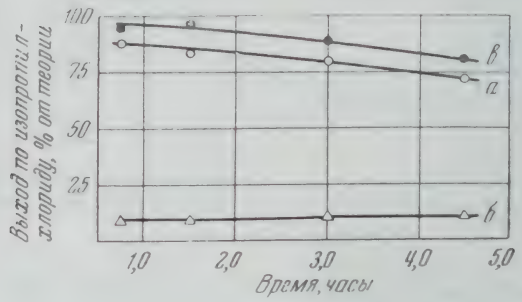


Рис. 10. Алкилирование бензола изопропилхлоридом. Влияние времени реакции алкилирования.

а—изопропилбензол; *б*—диалкилы; *в*—суммарный выход

это может быть объяснено высокой реакционной способностью третичного бутилхлорида, имеющего третичный атом углерода;

2) зависимость между количеством катализатора и выходом продукта реакции выражается логарифмической кривой: увеличение количества катализатора выше примерно 15 г на 1 моль бутилхлорида лишь в очень незначительной степени увеличивает выход продукта реакции.

Комплекс хлористого алюминия с серной кислотой $AlCl_2 \cdot HSO_4$ оказался также активным в реакциях алкилирования ароматических углеводородов — бензола и нафталина.

Интересно, что при алкилировании бензола изопропилхлоридом наблюдается иная временная зависимость, чем при реакции изопропилхлорида с изопентаном.

Вместо зависимости $\omega = \alpha\tau^{0,5}$, найденной для реакций алкилирования изопентана хлористым изопропилом и третичным бутилхлоридом (где ω — выход алкилата; α — множитель и τ — время), в данном случае мы получили линейную зависимость. Линейная зависимость, изображенная на рис. 10, наблюдается как для суммарного выхода, так и для выхода моноалкилбензола и диалкилбензола в отдельности.

Изменение временной зависимости при переходе от алкилирования изопарафинов к алкилированию ароматических углеводородов с помощью хлористых алкилов представляет теоретический интерес и заслуживает дальнейшего изучения. Можно ожидать, что более глубокое исследование позволит расширить наши представления в области механизма реакций каталитического алкилирования изопарафиновых и ароматических углеводородов.

Особо следует остановиться на вопросе изомеризации хлористых алкилов, в частности пропилхлорида в присутствии хлористого алюминия и его комплекса с серной кислотой.

Г. Г. Густавсон впервые обратил внимание на тот факт, что при алкилировании бензола и толуола нормальным и изопропилхлоридом в присутствии в качестве катализатора хлористого алюминия образуются продукты одного и того же строения. Г. Г. Густавсон тогда же высказал предположение относительно изомеризации углеводородного скелета под действием хлористого алюминия. Аналогичные наблюдения были произведены М. И. Коноваловым.

Экспериментальные данные, касающиеся изомеризации углеводородного радикала хлористого алкила при реакции его с ароматическими углево-

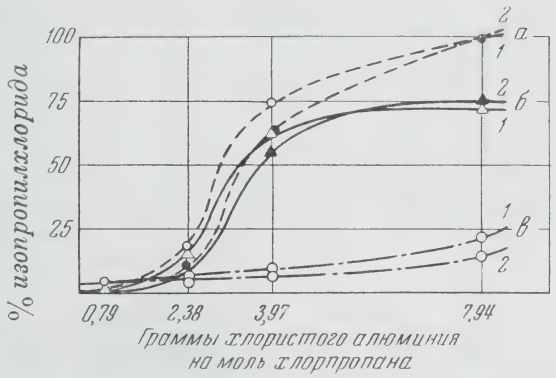


Рис. 11. Изомеризация хлористого пропила. Влияние количества катализатора и времени. Катализатор $AlCl_3$.

а — без полимеров; *б* — на разогнанный продукт; *в* — выход полимеров.

1 — время опыта 2 часа; *2* — время опыта 5 мин.

дородами в присутствии хлористого алюминия, подтверждаются более поздними работами в этой области. Изучение процесса изомеризации хлористых алкилов под влиянием различных катализаторов представляет существенный интерес как с точки зрения изучения механизма изомеризации радикалов в процессе алкилирования, так и с точки зрения возможности получения хлористых алкилов определенного строения.

Последние работы по изомеризации нормального пропилхлорида, проведенные с масс-спектроскопическим исследованием продуктов реакции, дают основание предполагать, что изомеризация хлористых алкилов может происходить без предварительного отщепления хлористого водорода.

Окончательное разрешение вопроса относительно изомеризации хлористых алкилов требует дальнейших исследований в этом направлении с целью выяснения условий реакции, влияния различных катализаторов на изомеризацию хлористых алкилов с разными углеводородными радикалами.

Нами было экспериментально показано, что комплекс $AlCl_2 \cdot HSO_4$ не вызывает изомеризации н. пропилхлорида, в то время как в присутствии $AlCl_3$, по нашим данным, графически представленным на рис. 11, н. C_3H_7Cl практически нацело может быть изомеризован в изо-C_3H_7Cl.

Длительность времени изомеризации в присутствии $AlCl_3$ определенным образом влияет на процент превращения; однако 5 мин. уже

оказываются достаточными, чтобы наступила полная изомеризация, если взято не слишком мало катализатора.

При 10% хлористого алюминия к весу хлорида происходит полное превращение нормального хлорида в изопропилхлорид.

Интересно отметить, что процесс изомеризации нормального хлорида необратим, и хлористый изопропил с хлористым алюминием не изомеризуется.

В присутствии хлористого алюминия изопропилхлорид претерпевает изменения, приводящие к получению с выходом до 5% на исходный

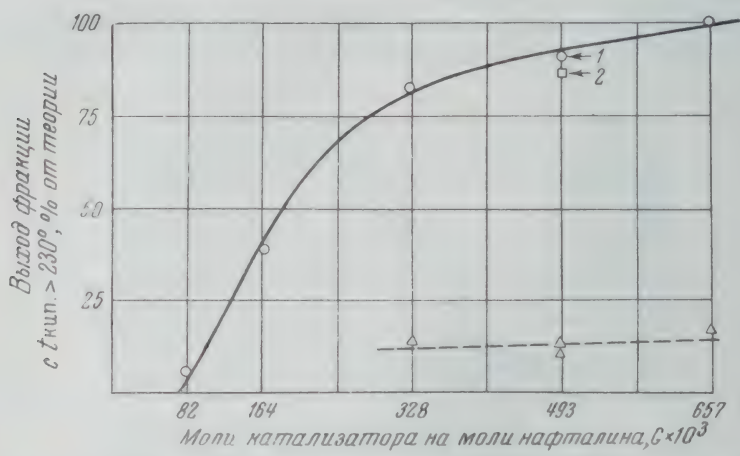


Рис. 12. Алкилирование нафталина изопропилхлоридом. Влияние количества катализатора. Катализатор $AlCl_2 \cdot HSO_4$. Выход рассчитан на углеводород $C_{22}H_{32}$.

1 — 4,5 часа; 2 — 0,67 часа (40 мин.); △ —нафталин и изо-C_3H_7Cl — свежие

изопропилхлорид продуктов полимеризации, имеющих удельный вес 0,840 и бромное число 41.

Вопросы изомеризации хлористых алкилов с различными катализаторами представляют существенный научный интерес, и изучение механизма этого превращения современными средствами с помощью меченых атомов дает возможность раскрыть ряд нерешенных вопросов в области алкилирования углеводородов в присутствии хлористого алюминия и его комплексов. В частности, остается неясным такой факт, как образование в наших опытах только вторичного бутилбензола при реакции нормального первичного бутилхлорида с бензолом в присутствии комплекса серной кислоты и хлористым алюминием, который не изомеризовал бутилхлорида, так же как и пропилхлорида.

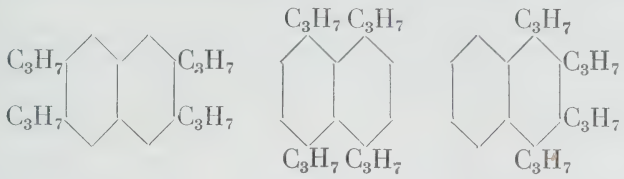
В заключение рассмотрения некоторых вопросов, связанных с реакциями хлористых алкилов с углеводородами, нам кажется небезинтересным обратить внимание на одно экспериментальное наблюдение при изучении процесса алкилирования нафталина изопропилхлоридом.

При взаимодействии изопропилхлорида с нафталином (в избытке хлорида) в присутствии комплекса $AlCl_2 \cdot HSO_4$ почти с количественным выходом образовывался тетраизопропилнафталин

$$C_{10}H_8 + 4C_3H_7Cl \rightarrow C_{10}H_4[C_3H_7]_4 + 4HCl.$$

Строение полученного углеводорода, до сих пор не получавшегося подобным методом, пока не установлено. Однако с наибольшей вероятно-

стью можно ожидать образования следующих изомерных тетраизопропилнафталинов:



При изучении реакции получения этого углеводорода наблюдалось резкое отличие в поведении свежих реагирующих веществ и после контакта их с катализатором. Это положение наглядно иллюстрируется графиком на рис. 12.

В тех случаях, когда свежие реагенты давали очень низкий выход продуктов взаимодействия, «активированные» предварительным контактом с катализатором изопропилхлорид и нафталин реагировали с образованием тетраизопропилнафталина с высоким выходом. Можно предположить, что в начальный период реакции образуются какие-то промежуточные соединения, сообщающие реагирующей смеси новые свойства. Не исключена возможность, что наблюденный факт является частным случаем развиваемых в последние годы Н. М. Эмануэлем [21] представлений о макроскопических стадиях в сложных химических реакциях и особой роли начального инициирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Марковников. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях. Казань, 1869.
2. E. T. McBee, H. B. Hass. Ind. Eng. Chem., **33**, 137 (1941).
3. А. В. Топчиев. Нитрование углеводородов и других органических соединений. М., Изд-во АН СССР, 1949.
4. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **87**, 241, 437, 801, 1049 (1953).
5. Б. А. Кренцель, Н. А. Покотило. Журн. прикл. химии, **24**, 727 (1951).
6. А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель. ДАН СССР, **88**, 285 (1953).
7. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев. ДАН СССР, **85**, 823 (1952).
8. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев. ДАН СССР, **87**, 999 (1952).
9. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев. ДАН СССР, **85**, 1049 (1952).
10. Б. А. Кренцель, Н. А. Покотило. ДАН СССР, **85**, 103 (1952).
11. Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский. Журн. прикл. химии, **23**, 1051 (1950).
12. R. Taft, G. Stratton. Ind. Eng. Chem., **40**, 1485 (1948).
13. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **22**, 521 (1953).
14. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951).
15. Ю. Г. Мамедалиев, В. В. Дементьева, А. М. Кулиев, А. А. Бакшиев. Журн. прикл. химии, **12**, 1826 (1939).
16. Катализ в органической химии, ИЛ, 1953.
17. А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель. ДАН СССР, **92**, 577 (1953).
18. Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев. ДАН СССР, **92**, № 2 (1953).
19. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев. Усп. химии, **23**, № 1 (1954).
20. Н. Г. Сидорова, Е. А. Вдовцева. Журн. общ. химии, 19, 337 (1949).
21. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **95**, 603 (1954).

А. Н. ФРУМКИН

О НЕКОТОРЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Цель настоящего сообщения состоит в том, чтобы обратить внимание на некоторые направления электрохимической кинетики, представляющие, как мне кажется, общий интерес для всех занимающихся проблемами химического превращения; однако это сообщение ни в какой мере не ставит себе задачей дать полный обзор новых работ в этой области.

Последние годы характеризуются быстрым ростом числа исследований, посвященных механизму электродных процессов и, особенно, реакциям электровосстановления, рассмотрением которых мы ограничимся. Рост этот свидетельствует о повышенном интересе к указанной области физической химии. Существенное значение при этом сыграло то, что в капельном электроде Я. Гейровского мы приобрели если не очень точное, то весьма удобное орудие исследования течения электродных процессов, позволившее охватить гораздо более широкий круг реакций, чем это было возможно до сих пор. Возрастающее значение получают также применение переменных токов, возможность использования которых для определения скорости электродных процессов была впервые показана советскими исследователями, а также применение радиохимических методов измерения. Однако не меньшее значение, чем создание новых экспериментальных методов, для развития электрохимической кинетики имело установление теоретических предпосылок, на основе которых сделалось возможным истолкование полученных опытных данных. Последние могут быть сформулированы здесь лишь в самом кратком виде.

1. Электрохимические процессы, как всякие процессы, протекающие на границе жидкой фазы с твердым телом или другой жидкостью, включают в себя диффузионные стадии, которые во многих случаях могут ограничивать скорость процесса в целом (предельные токи диффузии). Для истолкования найденных на опыте зависимостей силы тока от напряжения необходимо обладать возможностью безошибочно определять, имеют ли наблюдаемые ограничения плотности тока диффузионную природу. С другой стороны, во многих случаях кинетические особенности реакции выступают лишь при достаточно высоких плотностях тока, а для реализации последних необходимо в какой-то мере снять диффузионные ограничения. Решение указанных задач невозможно без знания количественных закономерностей диффузионной кинетики для электродов такого типа, которые удобно применять в практике исследования электродных процессов. Особенное значение имело в этом смысле количественное определение тока диффузии на капельный электрод (уравнение

Ильковича); возрастающее значение должно приобрести количественное выражение тока диффузии на вращающийся дисковый электрод, полученное В. Г. Левичем. Истолкование диффузионных явлений на капельном электроде в течение долгого времени затруднялось отсутствием правильной теории так называемых полярографических максимумов, созданной в течение последних пятнадцати лет в основном советскими исследователями.

2. На развитии электрохимической кинетики в течение ряда лет неблагоприятно сказывалось влияние представления, согласно которому наблюдаемая скорость электрохимической реакции, как правило, определяется не скоростью элементарного акта присоединения или отщепления электронов, а протеканием вторичных химических превращений. Предполагалось, что таковыми в случае процессов электровосстановления и электроокисления являются реакции, соответственно, с участием атомов водорода и кислорода, в случае разряда иона водорода — реакция рекомбинации атомов в молекулу или другая реакция, приводящая к удалению адсорбированного атома водорода с поверхности электрода. Даже реакция восстановления иона Fe^{3+} [1]

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \tag{1}$$

истолковывалась Ферстером как гидрирование адсорбированным атомом водорода

$$Fe^{3+} + H_{адс} \rightarrow Fe^{2+} + H^{+}. \tag{2}$$

Электрохимическая специфика процесса сводилась к получению электрохимическим путем восстановителя—атома водорода—из иона водорода [2]

$$H^{+} + e \rightleftarrows H_{адс}. \tag{3}$$

Эта схема часто сочеталась с допущением, согласно которому процессы, указанные в уравнении (3), протекают неизмеримо быстро, так что на поляризованном катоде всегда осуществляется потенциалопределяющее равновесие между ионами и атомами водорода. В настоящее время можно считать достаточно надежно установленным, что стадией, определяющей скорость электрохимического процесса, во многих случаях является стадия отщепления или присоединения электрона; в случае реакций электровосстановления ион водорода не занимает какого-либо исключительного положения в качестве акцептора электронов, которые во многих случаях легче присоединяются к другим частицам. Присоединение электрона часто сопровождается разрывом химических связей в реагирующей частице или изменением состояния ее гидратации. Кинетика элементарного акта присоединения электрона определяется:

а) величиной некоторой эффективной разности потенциалов на границе металл — раствор;

---

[1] Для упрощения формул мы будем опускать молекулы воды, входящие в состав гидратированных частиц, и будем писать, например, Fe^{3+} вместо $Fe^{3+}.mH_2O$, H^{+} вместо H_3O^{+}, и т. д.

[2] Изложенная здесь концепция, по которой для протекания реакции электровосстановления обязательно требуется участие промежуточно образующихся адсорбированных атомов водорода (и подобным же образом для реакций электроокисления атомов кислорода или поверхностных окислов), исторически восходит к широко распространенному в начале XIX века взгляду на водород и кислород как на универсальные первичные продукты электролиза водных растворов. Так, по Якоби, в медноцинковом элементе выделение меди вызывается действием выделяющегося водорода на сернокислую медь, а растворение цинка рассматривается как растворение окиси цинка, образующейся благодаря окислению металлического цинка выделяющимся кислородом.

б) концентрацией реагирующих частиц у поверхности металла;

в) прочностью связей, которые разрываются и возникают при элементарном акте электрохимического процесса.

Значение прочности возникающих связей особенно сказывается в случае реакций, при которых образуются частицы, адсорбирующиеся на поверхности металла с большим выигрышем энергии, как, например, атом H. На влияние прочности связи Me — H на кинетику разряда иона водорода впервые указали Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов. Последние, однако, относили наблюдаемые эффекты не к изменению кинетики стадии разряда, а к изменению кинетики следующих за ней стадий удаления адсорбированных атомов.

Подчеркивая значение представления о роли собственно электрохимической стадии как стадии, определяющей кинетику процесса в целом, необходимо, однако, одновременно указать, что в ряде случаев лимитирующими скорость процесса могут быть и чисто химические стадии; примеры таких процессов будут приведены и в данном сообщении.

3. Электрохимические процессы протекают в поле двойного электрического слоя, оказывающем сильнейшее влияние на энергетику и кинетику электродной реакции. Поэтому для понимания механизма электродных реакций и отличий их от реакций, протекающих в объеме раствора, необходимо иметь представление о структуре двойного электрического слоя, распределении зарядов, наличии адсорбированных ионов и молекул. При одинаковом измеренном потенциале знак заряда поверхности металла может быть различен в зависимости от положения точки нулевого заряда, знание которого поэтому необходимо для понимания особенностей электродных процессов, протекающих на различных металлах.

Рассмотрим теперь механизм некоторых более сложных электрохимических превращений, которые были изучены в течение последних лет.

Как показал Я. Гейровский, восстановление O_2 в воду на ртутном электроде идет в две стадии с промежуточным образованием H_2O_2: $O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O$. Накопление H_2O_2 в данном случае возможно лишь благодаря крайней медленности реакции восстановления H_2O_2; по своим термодинамическим характеристикам H_2O_2 не могло бы играть роль устойчивого промежуточного продукта в этой реакции. Указанная реакция была глубже исследована в последнее время, особенно в выполненной на кафедре электрохимии МГУ работе В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой [1], в результате чего удалось установить следующие ее этапы:

$$O_2 \overset{e}{\rightleftarrows} O_2^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} HO_2 \overset{e}{\rightleftarrows} HO_2^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} H_2O_2 \overset{e}{\rightarrow} OH + OH^- \overset{e}{\rightarrow} 2OH^- \overset{2H^+}{\rightleftarrows} H_2O. \qquad (4)$$

Особый интерес представляет первая стадия процесса. В классической электрохимии восстановление кислорода истолковывалось как результат взаимодействия его с адсорбированным атомарным водородом, который удалялся таким образом с поверхности электрода («воздушная деполяризация»). Однако скорость первой стадии в широком интервале pH не зависит от pH раствора, что исключает указанный механизм. В кислых и слабощелочных растворах (до pH = 9) первая стадия обладает всеми особенностями замедленного одноэлектронного перехода, протекающего на положительно заряженной поверхности (зависимость скорости реакции от потенциала, от присутствия адсорбирующихся анионов). Реакция эта

первого порядка по O_2, что указывает на слабую связь между реагирующими частицами O_2 и поверхностью электрода. При восстановлении O_2 возникают радикал-ионы O_2^-, которые, согласно предложенной схеме, находятся в равновесии с образующейся перекисью водорода H_2O_2. Как легко убедиться, концентрация O_2^- в околоэлектродном слое при заданной плотности тока должна вследствие этого возрастать пропорционально $[OH^-]^2$. При достаточно высоких pH накопление O_2^- в околоэлектродном слое достигает такой величины, что скорость обратного процесса перехода O_2^- в O_2, отмеченного пунктиром в схеме (4), делается сравнимой со скоростью прямого. В соответствии с этим выводом, как показали В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, восстановление O_2 в H_2O_2 в щелочной среде на ртути протекает обратимо, потенциал полуволны зависит от pH раствора, а скорость процесса лимитируется не реакцией, а диффузией O_2 к поверхности электрода и H_2O_2 в обратном направлении.

Значительный интерес вызывает также первая стадия восстановления H_2O_2 на ртутном электроде. Скорость этой реакции пропорциональна концентрации недиссоциированных молекул H_2O_2, а не суммарной концентрации H_2O_2, откуда следует, что восстановлению подвергается именно молекула H_2O_2, а не анион HO_2^-. Более трудная восстанавливаемость анионов по сравнению с молекулами является, как это будет разобрано ниже, общим правилом при протекании реакций восстановления на отрицательно заряженной поверхности металла. Восстановление H_2O_2 идет с очень большим перенапряжением (более 2 в.) и отличается относительно малой зависимостью скорости реакции от потенциала. Коэффициент α в уравнении Тафеля, выражающий отношение изменения величины энергии активации реакции к изменению энергии реакции, при увеличении катодной поляризации в случае восстановления H_2O_2 имеет необычно низкое значение $\alpha = 0{,}24$ (вместо $\alpha = 0{,}5$ при разряде иона водорода). Такое низкое значение величины α может быть истолковано как доказательство того, что присоединение электрона происходит только после значительного растяжения связи между двумя кислородами. Для окончательного суждения по этому вопросу необходимы измерения в более широком интервале плотностей тока. Во всяком случае, низкое значение α делает маловероятным предположение, согласно которому электровосстановление H_2O_2 происходит с одновременным присоединением двух электронов и образованием двух ионов OH^-, как это предполагают Кахиль и Таубе [2] для случая объемного восстановления H_2O_2 [1]. Однако радикалы OH существуют, повидимому, на поверхности электрода лишь очень короткое время, и присутствие их до настоящего времени не могло быть подтверждено прямыми опытами в отличие от радикалов O_2^-, образующихся в первой стадии процесса, о чем будет сказано ниже. Наиболее характерной чертой схемы (4) является присоединение электронов и протонов в раздельных стадиях, подобно тому как это принимается А. Н. Терениным для объемных процессов переноса водорода под действием света.

Другим примером такого же чередования присоединения электронов и протонов может служить восстановление галоидозамещенных углеводородов (R — углеводородный радикал; X — Cl, Br, J), протекающее по суммарной реакции

$$RX + 2e + H^+ \rightarrow RH + X^-. \qquad (5)$$

[1] В случае восстановления H_2O_2 ионами Ti (III) Кахиль и Таубе предполагают одноэлектронный переход.

Восстановление галоидозамещенных было предметом нескольких исследований в течение последних лет [3,4], и о ходе реакции (5) можно составить себе определенное представление. Скорость первой стадии не зависит от pH раствора, так что стадия эта, очевидно, заключается в присоединении электрона с разрывом связи RX:

$$RX + e \rightarrow R + X^{-}. \qquad (6)$$

Такое толкование находит подтверждение в расчетах Эванса и Хаша [5], которые показали, что существует приближенная линейная зависимость между потенциалом полуволны реакции (5) и энергией диссоциации связи RX $D_{R...X}$

$$V_{1/2} = -kD_{R...X}. \qquad (7)$$

Уравнение (7) непосредственно вытекает из теории замедленного разряда, если считать, что стадией, определяющей скорость процесса в целом, является реакция (6), и может служить примером применимости соотношений типа уравнения Бренштеда к кинетике электродных процессов [1]. На тесную связь между соотношением Бренштеда и закономерностями электрохимической кинетики было указано автором [6] еще в 1932 г.

Элементарный механизм реакции (6) весьма близок к механизму многократно изучавшейся протекающей в газовой фазе реакции

$$RX + Na \rightarrow R + NaX, \qquad (8)$$

которая также сопровождается разрывом связи RX. Действительно, Эванс и Хаш могли показать, что между потенциалом полуволны реакции (6) и энергией активации реакции (8) также существует приближенное линейное соотношение. О последовательности дальнейших стадий перехода радикала R в углеводород RH мы не имеем достаточных данных, так как эти стадии ускользают от кинетического исследования. Возможно, что к R сначала присоединяется один электрон

$$R + e \rightarrow R^{-} \qquad (9)$$

с последующим присоединением протона

$$R^{-} + H^{+} \rightarrow RH. \qquad (10)$$

Реакции восстановления O_2, H_2O_2, RX являются примерами необратимых электрохимических процессов, скорость которых в широком интервале pH не зависит от pH раствора; такая же независимость наблюдается и при восстановлении на ртутном катоде некоторых углеводородов. При восстановлении O_2 в H_2O_2 зависимость скорости реакции от pH раствора наблю-

[1] Согласно Эвансу и Хашу, величина k равна $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ (если выразить $D_{R...X}$ в вольтах). В действительности содержащий ряд упрощений вывод из теории замедленного разряда, основанный на использовании метода потенциальных кривых в том виде, как он был предложен Полани и Хориучи [48], должен приводить к $k = 1$. Эванс и Хаш при сопоставлении влияний разности потенциалов и энергии связи на кинетику реакции, которое лежит в основе вывода уравнения (7), делают ошибку, имеющуюся и в статье Полани и Хориучи. Опытные значения k по Эвансу и Хашу равны 1,7 для иодо-, 1,6 для брэмо- и 1,2 для хлорозамещенных. В последнем случае, однако, разброс значений $V_{1/2}$ очень велик.

дается только в тех условиях, когда процесс перестает быть необратимым. При восстановлении H_2O_2 в щелочных растворах при значениях pH $\geqslant 11$ наблюдается зависимость скорости процесса от pH, которая исчезает, однако, если сопоставлять растворы не с равной суммарной концентрацией H_2O_2, а растворы с равной концентрацией недиссоциированных молекул H_2O_2. Наблюдаемая зависимость от pH проистекает, таким образом, из существования равновесия

$$HO_2^- + H^+ \rightleftarrows H_2O_2 \tag{11}$$

и неодинаковой восстанавливаемости двух сортов частиц HO_2^- и H_2O_2. Подобным же образом при восстановлении $H_2C_2O_4$ скорость реакции оказывается в довольно значительном интервале pH пропорциональной концентрации молекул $H_2C_2O_4$, и наблюдаемая на опыте зависимость от pH при постоянной суммарной концентрации щавелевой кислоты может быть объяснена изменением степени ее диссоциации [7].

Потенциал полуволны многих реакций электровосстановления смещается в положительную сторону при уменьшении pH. Однако при кинетическом анализе таких реакций в ряде случаев удается показать, что наблюдаемая зависимость от pH может быть целиком объяснена существованием в растворе равновесий с участием протона. Так, Феттер [8], исследовавший реакцию восстановления хинона в гидрохинон на платиновом электроде, пришел к выводу, что она может быть разложена на следующие стадии (здесь Q — хинон, QH — семихинон, QH_2 — гидрохинон):

$$Q \overset{H^+}{\rightleftarrows} QH^+ \overset{e}{\rightarrow} QH \overset{H^+}{\rightleftarrows} QH_2^+ \overset{e}{\rightarrow} QH_2, \tag{12}$$

или

$$Q \overset{e}{\rightarrow} Q^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} QH \overset{e}{\rightarrow} QH^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} QH_2. \tag{12a}$$

Первая схема относится к кислой (pH < 5), вторая — к нейтральной или щелочной среде (pH > 6). Для полного обоснования этих схем необходимо еще объяснить, почему катионы QH^+, концентрация которых в растворе мала по сравнению с концентрацией молекул Q, восстанавливаются все же скорее последних. Частичное объяснение этому можно дать, рассматривая условия адсорбции на отрицательно заряженной поверхности металла (см. ниже); вероятно, однако, что для полного понимания этих соотношений необходимо также рассмотрение изменения прочности связей при присоединении протона. Феттер указывает, что полученные им результаты подтверждают выводы Михаэлиса [49], основанные на изучении процесса восстановления хинонов в объеме раствора.

Схемы, подобные приведенным здесь, повидимому, могут во многих случаях удовлетворительно объяснить механизм восстановления на ртутном катоде (и на других катодах, мало адсорбирующих водород). К выводу о значении прямых электронных переходов при реакциях, протекающих на таких катодах, приходит и Н. А. Изгарышев [9]. Меньше ясности в вопросе о том, в какой мере аналогичные соображения применимы к катодам из металлов, хорошо адсорбирующих водород. В этом случае a priori восстановление можно приписать и действию адсорбированного водорода; некоторые исследователи, как, например, Л. И. Антропов [10], полагают, что механизм реакций восстановления на металлах группы платины принципиально отличен от механизма восстановления на ртути, в то время как Штакельберг [11] считает, что представление об электронном механизме первичного акта электровосстановления имеет

универсальную значимость. При восстановлении O_2 на Hg-катоде наблюдается, как уже было указано, независимость потенциала восстановления от pH раствора; как показали А. И. Красильщиков и В. А. Андреева [12], в случае протекания той же реакции на Pt-катоде потенциал восстановления меняется с pH так же, как потенциал обратимого водородного электрода. Это как будто подтверждает предположение, согласно которому первая стадия процесса заключается в присоединении адсорбированного атома H к O_2

$$O_2 + H_{адс} \rightarrow HO_2. \qquad (13)$$

Однако тот же результат можно получить, если принять, что первая стадия и в этом случае заключается в присоединении электрона, но что активными являются только те участки поверхности платины, которые свободны от прочно адсорбированного кислорода. Существование особого механизма электровосстановления для металлов группы платины наиболее вероятно, когда скорость процесса на платиновом электроде при том же потенциале существенно выше, чем на ртутном, как, например, в случае изученных А. И. Шлыгиным [13] процессов восстановления соединений с двойной связью, которые на ртутном электроде совсем не восстанавливаются или восстанавливаются при значительно более отрицательных потенциалах, в то время как восстановление полярной связи, например, в нитробензоле протекает на различных катодах при весьма близких потенциалах. На различие в значении природы катода в зависимости от характера восстанавливаемой связи уже указывал ранее Л. И. Антропов [14]. В некоторых случаях в зависимости от состава катода существенно меняется природа продуктов восстановления. Так, при восстановлении фенилуксусной кислоты на Pb- и Hg-катодах получается фенилэтиловый спирт, в то время как при восстановлении на платине возникает циклогексилуксусная кислота [53]. Весьма вероятно, что восстановление фенилуксусной кислоты на Pt осуществляется адсорбированным водородом. Вывод этот, однако, не может быть обобщен на все процессы. Восстановление $S_2O_8^{2-}$, о котором речь будет идти ниже, протекает при определенных потенциалах на платиновом электроде медленнее, чем на ртутном. Очевидно, что в таких случаях не приходится приписывать какое-либо значение адсорбированному атомарному водороду как участнику реакции электровосстановления. В целом для суждения о механизме реакций электровосстановления на электродах, хорошо адсорбирующих водород, мы не располагаем еще достаточным количественным материалом, тем более, что истолкование опытных данных в этом случае менее однозначно и представляет большие трудности, чем для ртутного катода, из-за больших заполнений поверхности адсорбированными атомами и сильной зависимости энергии связи Pt — H от состава раствора.

Противопоставление переходов электрона и атома водорода как двух возможных путей течения окислительно-восстановительных процессов мы встречаем и при рассмотрении механизма реакций обмена между ионами различной валентности в растворах электролитов [15].

При рассмотрении реакций, протекающих по электронно-протонному механизму, мы предполагали, что медленными стадиями являются реакции присоединения электрона, при присоединении же или отщеплении протона успевает установиться равновесие, иначе говоря, последние реакции протекают практически обратимо. Исследования чешских авторов [16], а также М. Б. Неймана и сотрудников [17] показали, однако, что это предположение не всегда оправдывается. Так, при восстановлении неко-

торых слабых кислот (например, фенилглиоксилевой, пировиноградной) наблюдаются две волны, сумма высот которых пропорциональна общей концентрации восстанавливающегося вещества, а соотношение зависит от pH раствора. Имеются все основания предполагать, что первая волна связана с восстановлением молекулы кислоты, а вторая — ее аниона. Однако высота первой волны не может быть определена из скорости диффузии молекул кислоты, а зависит от скорости реакции

$$A^- + H^+ \rightarrow AH, \tag{14}$$

протекающей в объеме раствора одновременно с диффузией к поверхности электрода. Коутецкому и Брдичка [16, 18] для случая восстановления, протекающего в буфферной среде, удалось решить уравнения диффузии осложненной протеканием реакции в объеме раствора и объяснить наблюдаемую зависимость высоты «кинетической» волны от pH раствора, что нужно рассматривать как серьезный успех в этой области. При помощи выведенных ими уравнений из величины предельного тока можно найти константы скорости ассоциации аниона и иона водорода или скорости обратной реакции диссоциации молекул AH. Повидимому, число реакций восстановления, при которых скорость процесса лимитируется не электрохимической стадией, а предшествующей ей химической реакцией, протекающей в объеме раствора (или же в других случаях и на поверхности электрода), довольно велико; исследование их дает ценный материал и для истолкования объемных реакций кислотно-щелочного катализа[1].

Мы исходили до сих пор из предположения об одноэлектронном переходе при элементарном электрохимическом акте. Как и в случае окислительно-восстановительных реакций в объеме раствора, оно является более вероятным, но возможность одновременного перехода двух электронов нельзя считать исключенной (ср. [15]). При одноэлектронном механизме элементарного акта электрохимического процесса, за исключением случаев некоторых ионов переменной валентности, должны возникать ненасыщенные частицы, имеющие характер радикалов, на что уже было указано выше при рассмотрении реакций восстановления кислорода и галоидалкилов. Эти частицы могут подвергаться дальнейшему восстановлению, но могут претерпевать и другие химические превращения. Среди них нужно особенно отметить реакции, идущие по следующим путям:

1) Димеризация. Два радикала R могут соединиться в устойчивую частицу R_2. Так, при восстановлении бензальдегида C_6H_5CHO из получающегося в первой стадии процесса радикала C_6H_5CHOH во второй стадии, наряду с бензиловым спиртом $C_6H_5CH_2OH$, может возникнуть димер гидробензоин. Относительная вероятность протекания процесса по тому и другому механизму будет зависеть от плотности тока и устойчивости возникающего активного промежуточного продукта. Чем выше последняя, тем больше вероятность сохранения молекул радикала до соединения их между собой с образованием димера. Существенное значение для определения направления реакции имеют также, согласно Л. И. Антропову [19], условия адсорбции реагирующего вещества на поверхности электрода[2].

---

[1] О. А. Есин и М. А. Лошкарев [50] еще в 1939 г. указали, что стадией, определяющей скорость процесса восстановления комплекса, может быть его замедленная диссоциация.

[2] Ряд примеров реакций димеризации при восстановлении кетонов на ртутном электроде приводится И. А. Коршуновым и Ю. В. Водзинским [51].

2) Диспропорционирование. Если промежуточная активная частица достаточно устойчива, она может перейти в объем раствора. Так, при восстановлении некоторых анионов можно констатировать появление в растворе образующихся в результате одноэлектронного перехода семихинонов. В некоторых случаях такие активные частицы претерпевают в объеме раствора диспропорционирование. В последнее время была достаточно подробно изучена реакция диспропорционирования пятивалентного урана [20]. Восстановление содержащего шестивалентный уран иона уранила UO_2^{2+} происходит по схеме

$$UO_2^{2+} + e \rightarrow UO_2^{+}. \tag{15}$$

Образующийся ион UO_2^{+} диспропорционирует согласно уравнению

$$2UO_2^{+} + 2H^{+} \rightarrow UO_2^{2+} + UO^{2+} + H_2O \tag{16}$$

с образованием ионов четырехвалентного урана.

Элементарный механизм реакции (16), однако, неизвестен и он, вероятно, не отражается полностью такой простой схемой. В электрохимической литературе последних лет имело место и некоторое злоупотребление представлением о роли реакций диспропорционирования. Так, по Я. Гейровскому [21], восстановление двухвалентных катионов идет по схеме

$$Zn^{2+} + e \rightarrow Zn^{+}; \tag{17}$$

$$2Zn^{+} \rightarrow Zn + Zn^{2+}. \tag{18}$$

Такой механизм в данном конкретном случае совершенно не обоснован.

В электрохимических процессах могут наблюдаться и стадии, обратные реакциям диспропорционирования. Так, по Феттеру [22], восстановление азотной кислоты на платине начинается с восстановления содержащегося в ней в качестве примеси NO_2

$$NO_2 + e \rightarrow NO_2^{-}; \tag{19}$$

$$NO_2^{-} + H^{+} \rightleftarrows HNO_2, \tag{20}$$

а образующаяся азотистая кислота реагирует с HNO_3 с образованием новых количеств NO_2

$$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + H_2O. \tag{21}$$

3) Окислительно-восстановительные реакции в объеме раствора. Образующиеся при реакциях электровосстановления частицы со свободными валентностями или ионы металлов, соответствующие низшим степеням окисления, могут вступать в окислительно-восстановительные реакции в объеме раствора. Так, ион Fe^{2+}, возникающий при восстановлении Fe^{3+} на ртутном электроде, в присутствии перекиси водорода в объеме раствора восстанавливает последнюю, переходя вновь в ионы Fe^{3+}, которые снова восстанавливаются. Благодаря этому каталитическому процессу перекись водорода в присутствии ионов Fe^{3+} подвергается восстановлению при потенциалах, при которых некатализированное восстановление перекиси водорода еще не идет. Кинетика каталитического процесса была изучена Кольтгофом и Парри [23] и, особенно, З. Поспишилом [52], однако причины, по которым окольное восстановление H_2O_2 с помощью

системы Fe^{3+}/Fe^{2+} протекает скорее прямого восстановления на ртутном электроде, остаются пока неясными. Ацетилен непосредственно не восстанавливается на ртутном электроде, но в присутствии ионов Cr^{3+} можно произвести восстановление его в этилен через промежуточно образующиеся ионы Cr^{2+}, взаимодействующие с C_2H_2 в объеме раствора [24].

4) Инициирование цепей. Частицы со свободными валентностями, образующиеся при реакциях восстановления, могут инициировать цепные процессы в объеме раствора, например, реакции полимеризации. Природа начальных активных центров в этом случае не установлена. Интерес представляет цепная реакция каталитического распада перекиси водорода, инициируемая ионами O_2^-, возникающими при восстановлении молекулярного кислорода на Au- и Pt-электродах [25]. Реакция эта протекает, вероятно, по схеме

$$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH^- + OH; \tag{22}$$

$$OH + e \rightarrow OH^-; \tag{23}$$

$$O_2 + e \rightarrow O_2^-. \tag{24}$$

Не установлено, начинается ли реакция (22) у поверхности электрода или необходим предварительный переход радикал-иона O_2^- в объем раствора. В целом наши сведения о возникновении объемных цепных процессов при реакциях электровосстановления еще очень скудны.

Повидимому, в некоторых случаях промежуточные активные частицы могут быть стабилизованы при наличии адсорбционных слоев. Так, восстановление п-нитроанилина на Hg в нормальных условиях дает одну волну с суммарным присоединением 6 электронов и 6 протонов и переходом группы NO_2 в NH_2. Однако, как нашли Холлек и Экснер [26], в присутствии поверхностноактивного вещества — камфоры — при pH = 11 в определенном интервале потенциалов высота волны восстановления п-нитроанилина соответствует одноэлектронному переходу, и лишь при достижении потенциала десорбции камфоры процесс восстановления идет до конца. Присутствие адсорбированного слоя камфоры замедляет, повидимому, последующие стадии процесса, что делает возможным сохранение промежуточного продукта [1].

В течение долгого времени основное внимание при изучении вопросов кинетики реакций восстановления было сосредоточено на реакции выделения молекулярного водорода, для которой был предложен ряд механизмов. Как легко убедиться, механизмы эти можно рассматривать как частные случаи тех, с которыми мы встречаемся при рассмотрении других реакций электровосстановления. Первой стадией является присоединение электрона к иону водорода с образованием адсорбированного атома водорода

$$H^+ + e \rightarrow H_{адс}. \tag{25}$$

Эта стадия, как и для многих других реакций восстановления, протекает, как правило, необратимо и определяет в значительной мере, а во

[1] Присутствие адсорбированных слоев оказывает большое влияние на течение электродных процессов. Поскольку основной целью настоящего сообщения было выявление тех особенностей последних, которые могут быть сопоставлены с соответствующими явлениями в объеме раствора, я не останавливался здесь на этой проблеме в целом. Укажу лишь, что большой вклад в эту область электрохимической кинетики был сделан рядом советских исследователей, как, например, М. А. Лошкаревым, Т. А. Крюковой, Б. Н. Кабановым, А. Т. Ваграмяном, З. А. Иофа, Я. М. Колотыркиным, Н. В. Николаевой и другими.

многих случаях и целиком, кинетику процесса в целом. Удаление адсорбированного водорода может происходить путем так называемой электрохимической десорбции, которую можно интерпретировать как результат двух последовательных актов

$$H_{адс} + H^+ \rightarrow H_{2\,адс}^+; \tag{26}$$

$$H_{2\,адс}^+ + e \rightarrow H_2. \tag{27}$$

Предположение о промежуточном образовании иона H_2^+ при электрохимической десорбции атома H было уже давно высказано Хориучи и Окамото [27], однако до сих пор не имеется данных, которые могли бы его непосредственно подтвердить. В последнее время образование таких ионов в объеме раствора постулировалось Вейссом [28] для объяснения явлений, наблюдаемых при радиолизе водных растворов. Удаление водорода с поверхности электрода может происходить и путем рекомбинации атомов в молекулы водорода, аналогичной рассмотренным выше процессам димеризации

$$2H_{адс} \rightarrow H_2. \tag{28}$$

Эти процессы также могут быть необратимыми, и кинетика их в той или другой мере может отражаться на кинетике процесса в целом, на чем мы здесь, однако, не будем подробнее останавливаться. Некоторое отличие процесса выделения водорода от других процессов электровосстановления связано с большой величиной энергии адсорбции атома водорода на поверхности металла. Благодаря этому природа металла оказывает на скорость выделения водорода значительно большее влияние, чем это имеет место при многих других процессах восстановления. Именно эта большая величина энергии адсорбции делает невозможным появление в случае данной реакции промежуточных активных частиц — атомов водорода — в объеме раствора, предполагаемое Н. И. Кобозевым [29].

В моем изложении неоднократно подчеркивались аналогии между электродными процессами и ионными реакциями в объеме раствора. Специфика электродных процессов связана в первую очередь с их протеканием в электрическом поле двойного слоя. Однако некоторые общие черты между обеими группами явлений можно обнаружить и при более детальном рассмотрении влияния этого поля на скорость реакции. Последние особенно проявляются в случае электровосстановления анионов.

В качестве примера рассмотрим реакцию восстановления аниона надсерной кислоты $S_2O_8^{2-}$, протекающую по уравнению

$$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}, \tag{29}$$

исследование которой Т. А. Крюковой [30] послужило толчком к более глубокому рассмотрению механизма восстановления анионов. Реакция эта подверглась подробному изучению в ряде последующих работ [31]. Как видно на рис. 1, при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ наблюдается обычная зависимость силы тока от напряжения, если реакция проводится в присутствии избытка индифферентного электролита (Na_2SO_4). Однако при понижении общей концентрации раствора на поляризационной кривой появляется сначала минимум, а затем (при дальнейшем разбавлении) резкий спад плотности тока вблизи потенциала нулевого заряда ртути (— 0,5 в. по

н. к. э.). Лишь при очень отрицательных потенциалах плотность тока вновь начинает возрастать с дальнейшим увеличением катодной поляризации. Явление это весьма чувствительно к присутствию в растворе многозарядных катионов; так, достаточно добавить к 0,001 н. $Na_2S_2O_8$ La^{3+} в концентрации 10^{-4} н., чтобы наблюдаемая аномалия поляризационной кривой исчезла полностью. Аналогичные явления констатированы в настоящее время и при восстановлении ряда других анионов ($FeCy_6^{3-}$, $PtCl_4^{2-}$, CdJ_4^{2-}, $CuP_2O_7^{2-}$ и т. д.) с применением катодов из ртути, кадмия, свинца, меди и платины [32]. Для объяснения этих явлений нужно учесть, что при восстановлении аниона мы имеем дело с переходом электрона с поверхности металла на отрицательно заряженную частицу. Увеличение отрицательного заряда поверхности делает этот переход энергетически более выгодным, но в то же время затрудняет приближение анионов к поверхности электрода. Учет этих двух факторов в рамках теории замедленного разряда позволяет дать в случае реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ в присутствии одно-одновалентного электролита количественную интерпретацию наблюденных поляризационных кривых [31]. С этой точки зрения становится понятным значение концентрации и валентности катионов, присутствующих в растворе, так как последние, образуя внешнюю обкладку двойного слоя, экранируют поле отрицательных зарядов поверхности металла и облегчают приближение анионов[1]. Понятным делается также и то обстоятельство, что спад поляризационной кривой при применении катодов из различных металлов наблюдается при различных потенциалах в соответствии с различным положением точки нулевого заряда. Необходимо отметить, что в случае восстановления некоторых других анионов, как, например, $PtCl_4^{2-}$, не удалось еще полностью объяснить характер наблюдаемых поляризационных кривых. А именно: в этих случаях минимум на кривой ток — напряжение не исчезает в растворах с высокой концентрацией фона, хотя и делается более узким по сравнению с разбавленными растворами. Возможно, что для понимания этих явлений, наряду с распределением зарядов у поверхности электрода, необходимо учесть и квантово-механические особенности процесса разряда анионов. Для дальнейшего развития теории электровосстановления

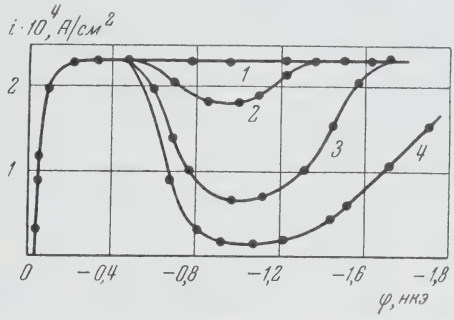


Рис. 1. Зависимость плотности тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ на амальгамированном вращающемся электроде в присутствии Na_2SO_4.

1 — н. Na_2SO_4; *2* — 0,1 н. Na_2SO_4; *3* — 0,01 н. Na_2SO_4; *4* — без добавки Na_2SO_4

[1] Количественные расчеты, основанные на существующей теории двойного слоя, в которой рассматривается только зависимость потенциала от расстояния от поверхности электрода, становятся непригодными в случае, если электролит, служащий фоном, содержит многозарядные катионы. Согласие теории с опытом может быть улучшено при учете дискретной структуры двойного слоя, но для полного истолкования наблюдаемых явлений необходимо использовать представление об образовании ионных пар в поверхностном слое. Представление это, однако, не следует принципиально противопоставлять классической теории двойного слоя, поскольку как распределение ионов в двойном слое в зависимости от ψ_1 потенциала, так и образование ионных пар — проявления того же электростатического взаимодействия между ионами, приводящего к различным результатам в зависимости от концентрации и валентности ионов.

анионов большое значение будет иметь измерение температурного коэффициента скорости этих реакций.

Явления, наблюдаемые при разряде анионов на отрицательно заряженной поверхности, во многих отношениях аналогичны тем, которые наблюдаются при взаимодействии одноименно заряженных ионов в объеме раствора; и в этом случае повышение общей концентрации раствора облегчает реакцию [33]. Решающее значение при этом имеют валентность и концентрация иона, знак заряда которого противоположен знаку заряда реагирующих частиц. Так, присутствие в растворе ионов La^{3+} вызывает резкое повышение скорости реакции между анионами $BrCH_2CO_2^-$ и $S_2O_3^{2-}$ (в водных растворах до десятикратного значения, а в растворах с меньшей диэлектрической постоянной — в еще большей степени) [34]. Для количественного истолкования этих явлений первое приближение теории сильных электролитов оказывается совершенно непригодным, и приходится, как и при рассмотрении действия катионов на электровосстановление анионов, прибегать к представлению об ионных парах; однако электростатическая природа этих эффектов не вызывает сомнений [34, 35], хотя с другими анионами, например бромпропионатами, наблюдается несколько более сложная картина [58]. Несмотря на наличие таких черт сходства нужно иметь в виду, что в случае реакций, протекающих у поверхности электрода, все эффекты, связанные с кулоновскими силами, проявляются гораздо сильнее, чем в случае реакций в объеме раствора вследствие более медленного убывания электрического поля двойного слоя при увеличении расстояния от поверхности электрода по сравнению с полем со сферической симметрией.

Значительный интерес представляет обнаруженный в последнее время быстрый обмен зарядами между многозарядными анионами в системах $FeCy_6^{4-}/FeCy_6^{3-}$ [36] и $MoCy_8^{4-}/MoCy_8^{3-}$ [37] в объеме раствора. Система $FeCy_6^{4-}/FeCy_6^{3-}$ и аналогичная система $CrCy_6^{4-}/CrCy_6^{3-}$ дают также относительно высокие значения тока обмена, соответственно, на Pt- и Hg-электродах [38]. В последнем случае, когда обмен происходит на отрицательно заряженной поверхности электрода, величина тока обмена резко падает при уменьшении общей концентрации раствора; при восстановлении $FeCy_6^{3-}$ также наблюдается сильное замедление скорости процесса при переходе к более разбавленным растворам [31]. Было бы очень важно выяснить, почему электростатическое отталкивание не проявляется при объемной реакции обмена между $FeCy_6^{4-}$ и $FeCy_6^{3-}$ или $MoCy_8^{4-}$ и $MoCy_8^{3-}$. К сожалению, данных о характере и величине солевых эффектов для этих реакций пока не имеется. Для объяснения относительно быстрого протекания этих реакций по сравнению с другими объемными реакциями обмена зарядами, например, в системах Eu^{2+}/Eu^{3+}, Fe^{2+}/Fe^{3+}, Либби [39] прибегает к принципу Франка — Кондона.

При рассмотрении условий протекания электронных переходов между ионами в растворе неоднократно высказывалось предположение о возможности туннельных переходов электронов на большие расстояния. Таубе [15] считает такой механизм особенно вероятным как раз для реакции обмена электронами между анионами. Наличие минимума на поляризационной кривой восстановления $S_2O_8^{2-}$ в 0,1 н. растворе Na_2SO_4, который исчезает при переходе к нормальной концентрации, показывает во всяком случае, что туннельные переходы при соответствующих потенциалах уже не играют роли на расстояниях, сравнимых с толщиной диффузной части двойного слоя в растворе 0,1 н. концентрации, т. е. 10^{-7} см. При дальнейшем накоп-

лении опытного материала по электровосстановлению анионов можно будет, вероятно, получить более определенные данные о значении туннельных переходов при электродных реакциях [1].

Электростатическое отталкивание, так сильно проявляющееся при восстановлении анионов на отрицательно заряженной поверхности, должно было бы в равной мере сказываться и при восстановлении катионов на положительно заряженной поверхности. Однако до сих пор, кроме констатации малости тока обмена между ионами Bi^{3+} в водном растворе и амальгамой Bi [38], повидимому, не имеется результатов, которые подтверждали бы этот вывод. Причина этого заключается в высокой адсорбируемости анионов на поверхности металлических электродов. Присутствие адсорбированных анионов облегчает приближение катионов и протекание реакции их восстановления [40, 38, 21], что затрудняет обнаружение эффекта отталкивания. Подобное же каталитическое действие анионов, например иона Cl^-, неоднократно наблюдалось и при реакциях обмена зарядами между катионами различной валентности [39].

Каталитическое действие анионов при реакциях между катионами, однако, вероятно, не во всех случаях объясняется чисто электростатическими факторами. Так, влияние ионов Cl^- на реакцию между Cr^{2+} и Fe^{3+} можно объяснить и образованием активированного комплекса состава $[Cr - Cl - Fe]^{4+}$, в котором происходит передача атома Cl, благодаря чему электрон переходит от Cl^- к Fe^{3+} и от Cr^{2+} к Cl^- [57]. Пока неясно, применимы ли такие представления к объяснению действия анионов при реакциях электровосстановления, но аналогичная схема предлагалась Гейровским [2].

Исследование восстановления анионов позволило расширить аналогию между электродными процессами и ионными реакциями в растворах еще в одном направлении. Выше неоднократно указывалось на ускорение процессов электровосстановления при повышении концентрации ионов водорода в растворе. Как хорошо известно из данных по кислотно-щелочному катализу, при реакциях в объеме раствора значительной каталитической активностью обладает, однако, не только ион водорода, но и ион гидроксила. До последнего времени аналогичные эффекты для случая электродных процессов не были известны или достаточно изучены; с точки зрения теорий, которые объясняли действие иона водорода при электродных процессах переходом его в адсорбированный атом водорода, их нельзя

---

[1] По расчетам Маркуса, Зволинского и Эйринга [54], электронные переходы при реакциях обмена электронами в водных растворах совершаются на расстояниях от 3,3 до 9,3 Å. Теория электронных переходов в растворах была рассмотрена в последнее время также Вейссом [55], который принимает, что реакции эти протекают как неадиабатические или же по туннельному механизму. Для электродных процессов вопрос об адиабатичности элементарного акта был серьезно рассмотрен только для случая разряда иона водорода М. И. Темкиным [56], который нашел, что вычисленное в предположении об адиабатичности процесса значение предэкспоненциального фактора близко к наблюденному на опыте. В настоящее время нельзя, однако, еще определить, в какой мере вывод М. И. Темкина может быть перенесен на все другие реакции электровосстановления и, в особенности, на восстановление анионов.

[2] Исследования последних лет обнаружили еще одну интересную черту сходства между реакционной способностью катионов при реакциях обмена и электродных процессах. Как показали Сильвермэн и Додсон [41], обмен зарядами между ионами Fe^{2+} и ионами Fe^{3+} протекает на три порядка медленнее, чем обмен между ионами Fe^{2+} и ионами $Fe(OH)^{2+}$. Повышенная реакционная способность ионов типа $Me(OH)^{2+}$ по сравнению с негидролизованными ионами Me^{3+} имеет место и при электровосстановлении многих трехзарядных катионов, например Pr^{3+}, поскольку потенциал полуволны последних смещается в положительную сторону при повышении pH раствора [42].

было и ожидать. В настоящее время обнаружена и исследована группа реакций электровосстановления, ускоряющихся при повышении концентрации ионов гидроксила. Для того чтобы понять условия протекания этих реакций, необходимо вернуться к изложенному выше объяснению действия ионов водорода. Предполагалось, что в кислой среде происходит присоединение протона к реагирующей частице со снижением ее отрицательного заряда или повышением положительного. Из теории замедленного разряда получается элементарным путем следующее выражение для скорости реакции восстановления, если заряд частицы равен n:

$$k \exp\left[-\alpha\varphi + (\alpha - n)\psi_1\right] \frac{F}{RT}, \tag{30}$$

где φ — потенциал электрода, ψ_1 — потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода, α — постоянная, удовлетворяющая условию $0 < \alpha < 1$. Наличие в показателе члена, содержащего ψ_1, приводит к тому, что для отрицательного ψ_1, т. е. для отрицательного заряда поверхности, условия протекания реакции при постоянном φ делаются тем более выгодными, чем n более положительно или менее отрицательно. Иначе говоря, повышение положительного или уменьшение отрицательного заряда реагирующей частицы, вызванное присоединением протона, должно увеличивать скорость реакции. Хотя это элементарное рассуждение наверное не охватывает всех сторон вопроса, оно пригодно для первой ориентировки [1]. Условия меняются, если реакция происходит вблизи положительно заряженной поверхности, т. е. $\psi_1 > 0$. Как следует из уравнения (30), в этом случае для увеличения скорости реакции выгодно увеличение отрицательного значения n, которое может быть, например, достигнуто присоединением к реагирующей частице иона гидроксила. Явления, в основе которых лежит, повидимому, указанный механизм, были обнаружены в результате исследования восстановления иона NO_3^- на капельном ртутном электроде. Как показали впервые Гейровский и Токуока, восстановление некоторых анионов, в частности иона NO_3^-, на ртутном электроде, сильно ускоряется в присутствии поливалентных катионов, например La^{3+}, что они объясняли образованием ионных пар [43]. Из измерений дифференциальной емкости поверхности ртути М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкина [44] следует, что катионы эти, адсорбируясь на отрицательно заряженной поверхности ртути, перезаряжают ее, сообщая ей положительный заряд. При восстановлении ионов NO_3^- на такой «перезаряженной» поверхности наблюдается рост скорости реакции при увеличении pH. Так как реакция эта, протекающая в первой доступной наблюдению ступени по суммарному уравнению

$$NO_3^- + 5H_2O + 6e \rightarrow NH_3O + 7OH^-, \tag{31}$$

сопровождается образованием ионов OH^-, то она имеет автокаталитический характер [45, 46]. Этим обусловливаются скачкообразное возрастание силы тока при определенных потенциалах и другие аномалии поляризационных кривых восстановления нитрата (появление петли гистерезиса), на которых мы здесь не будем далее останавливаться. Механизм присоединения иона OH^- к NO_3^- окончательно не установлен; наиболее вероятно,

---

[1] Помимо изменения суммарного заряда, присоединение протона вызывает и изменение электронной структуры, а, следовательно, и прочностей связей, влияющих на скорость электровосстановления.

что в присутствии ионов La^{3+} происходит образование аниона ортоформы азотной кислоты

$$NO_3^- + OH^- \rightarrow HNO_4^{2-}. \qquad (32)$$

При восстановлении аниона нитрита NO_2^- наблюдаются такие же явления, как и при восстановлении NO_3^- иона; однако, наряду с ускоряющим реакцию действием ионов OH^-, в этом случае наблюдается и ускорение реакции ионами водорода (рис. 2). Анион NO_2^-, в отличие от аниона NO_3^-, может образовывать и в разбавленных растворах недиссоциированные молекулы HNO_2, которые относительно легко реагируют дальше (через промежуточное образование легко восстанавливающегося NO). Электровосстановление NO_2^- является, таким образом, примером электродного процесса, который ускоряется как ионами H^+, так и ионами OH^-. М. А. Лошкарев и А. И. Черников [47] показали, что восстановление формальдегида на ртутном электроде также ускоряется ионами OH^-; элементарный механизм этого процесса пока еще не установлен.

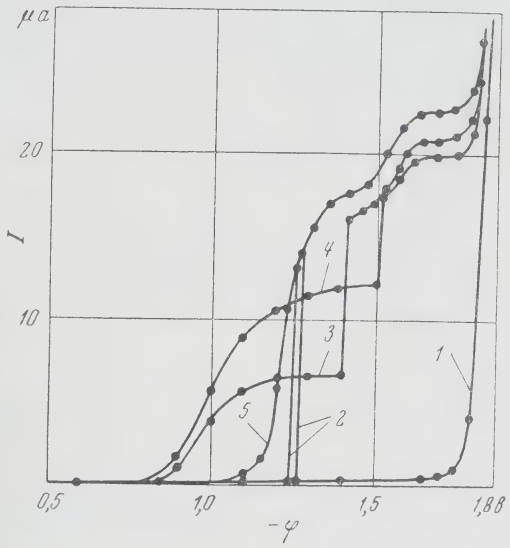


Рис. 2. Поведение волны нитрит-иона при подкислении и подщелачивании раствора.

1 — 0,1 M $LaCl_3$; *2* — 0,1 M $LaCl_3 + 10^{-3}$ M $NaNO_2$; *3* — то же + $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ M HCl; *4* — то же + $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ M HCl; *5* — то же + $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ M $(CH_3)_4NOH$. На кривой *2* видна петля гистерезиса. В кислых растворах (кривые *3* и *4*) до появления скачка тока выступает волна NO

Как уже было подчеркнуто в начале этого сообщения, в моем изложении я старался показать, насколько тесно электрохимическая кинетика в настоящее время переплетается с общей кинетикой реакций в растворах. Мне кажется, что для дальнейшей плодотворной работы большое значение будет иметь возможно всестороннее объединение этих двух направлений развития физико-химической науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова. Журн. физ. химии, 27, 1663 (1953); ДАН СССР, 85, 599 (1952).
2. A. Cahill, H. Taube. J. Am. Chem. Soc., 74, 2312 (1952).
3. M. Stackelberg, W. Stracke. Z. Elektrochem., 53, 118 (1949); I. Rosenthal, C. S. Tang, P. Elving. J. Am. Chem. Soc., 74, 6112 (1952).
4. М. Б. Нейман, А. В. Рябов, Е. М. Шеянова. ДАН СССР, 68, 1065 (1949).
5. M. G. Evans, N. S. Hush. J. chim. phys. 49, C 159 (1952).
6. А. Н. Фрумкин. Z. phys. Chem. (A) 160, 116 (1932); А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий. Журн. физ. химии, 26, 1854 (1952).
7. Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 79, 997 (1951).
8. K. Vetter. Z. Elektrochem., 56, 797 (1952).

9. Н. А. Изгарышев. Труды совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 335.
10. Л. И. Антропов. Журн. физ. химии, **26**, 1688 (1952); Л. И. Антропов, Т. И. Почекаева. Журн. физ. химии, **27**, 1710 (1953).
11. M. Stackelberg, P. Weber. Z. Elektrochem. **56**, 806 (1952).
12. А. И. Красильщиков, В. А. Андреева. Журн. физ. химии, **27**, 399 (1953).
13. А. И. Шлыгин. Труды совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
14. Л. И. Антропов. Журн. физ. химии, **24**, 1428 (1950); см. также С. А. Фокин. ЖРФХО, **38**, 419, 855 (1906).
15. H. Taube. Annual Rev. Phys. Chem., **4**, 290 (1953).
16. J. Koutecky, R. Brdicka. Coll. czechoslov. chem. comm., 12, 337 (1947); K. Wiesner. Ibid., **12**, 64 (1947); R. Brdicka, K. Wiesner. Ibid., **12**, 138 (1947); R. Brdicka. Труды 1-го Межд. полярогр. съезда в Праге, ч. III, 332, 1951; см. также K. Henke, W. Hans. Z. Elektrochem., **57**, 591, 595 (1953).
17. М. Б. Нейман, М. И. Гербер. Журн. анал. химии, **2**, 135 (1947); С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН СССР, **82**, 93 (1952).
18. J. Koutecky. Chem. Listy, **47**, 9 (1953); И. Плива, М. Смутек. Chem. Listy, **47**, 953 (1953).
19. Л. И. Антропов. Журн. физ. химии, **25**, 1494 (1951).
20. E. Orleman, D. Kern. J. Am. Chem. Soc., **75**, 3058 (1953).
21. Я. Гейровский. Disc. Far. Soc., **1**, 212 (1947); Я. Гейровский, М. Матиаш. Химия (Чехослов.), **1**, 3 (1951).
22. K. Vetter. Z. phys. Chem., **194**, 199, 284 (1950).
23. J. Kolthoff, E. Parry. J. Am. Chem. Soc., **73**, 7228 (1951).
24. W. E. Barker, D. Kennedy. Trans. Am. Electrochem. Soc., **92**, 381 (1947).
25. J. Kolthoff, J. Jordan. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4801 (1952).
26. L. Holleck, H. Exner. Z. Elektrochem., **56**, 46 (1952).
27. J. Horiuti, G. Okamoto. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **28**, 231 (1936).
28. J. Weiss. Nature, **165**, 728 (1950); T. Rigg, G. Stein, J. Weiss. Proc. Roy. Soc. London, **A 211**, 375 (1952).
29. Н. И. Кобозев. Журн. физ. химии, **26**, 112, 438 (1952).
30. Т. А. Крюкова. ДАН СССР, **65**, 517 (1949); В. Г. Левич. ДАН СССР, **67**, 309, (1949).
31. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович. Журн. физ. химии, **80**, 907, 1951; А. Н. Фрумкин. Вестн. Моск. ун-та, Хим. сер., № 9, 1952, стр. 37; А. Н. Фрумкин, Т. В. Калиш. Журн. физ. химии, **28**, 473 (1954).
32. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, **86**, 581 (1952); А. А. Дьяков. ДАН СССР, **93**, 685 (1953); А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина. ДАН СССР, **88**, 697 (1953); H. Laitinen, E. Onstott. J. Am. Chem. Soc., **72**, 456 (1950).
33. См., например, R. P. Bell. Salt effects. Handb. der Katalyse, **2**, 191—203, Вена, 1940.
34. V. La Mer, Fessenden. J. Am. Chem. Soc., **54**, 2351 (1932); F. Ciapetta, H. Tomlinson. J. Phys. Coll. Chem., **55**, 429 (1951).
35. A. Olson, T. Simonson. J. Chem. Phys., **17**, 1167 (1949).
36. J. Cobble, A. Adamson. J. Am. Chem. Soc., **72**, 2276 (1950).
37. R. Wolfgang. J. Am. Chem. Soc., **74**, 6144 (1952).
38. J. Randles, K. Somerton. Trans. Far. Soc., **48**, 937 (1952).
39. W. F. Libby. J. Phys. Chem., **56**, 863 (1952).
40. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяков. Журн. физ. химии, **13**, 1105 (1939); А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова. Журн. физ. химии, **27**, 851 (1953).
41. J. Silverman, R. Dodson. J. Phys. Chem., **56**, 846 (1952).
42. A. Swensen, G. Glockler. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1641 (1949).
43. M. Tokuoka. Coll. trav. chim. CSR, **4**, 444 (1932); M. Tokuoka, J. Ruzicka. Coll. trav. chim. CSR, **6**, 339 (1934).
44. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин. Журн. физ. химии, **17**, 295 (1943).
45. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов. ДАН СССР, **92**, 629, 789 (1953).
46. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов. ДАН СССР, **96**, 793 (1954).
47. М. А. Лошкарев, А. П. Черников. Журн. физ. химии, **27**, 1718 (1953).
48. J. Horiuti, M. Polanyi. Acta physicochim. URSS, **2**, 505 (1935).
49. F. Michaelis, M. Schubert. Chem. Rev., **22**, 437 (1938).

50. О. А. Есин, М. А. Лошкарев. Журн. физ. химии, **13**, 794 (1939); О. А. Есин. Acta physicochim. URSS, **16**, 102 (1942); Журн. физ. химии, **17**, 159 (1943); см. также А. Г. Стромберг. Журн. физ. химии, **27**, 1287 (1953).
51. И. А. Коршунов, Ю. В. Водзинский. Журн. физ. химии, **27**, 1152 (1953).
52. З. Поспишил. Сборник чехослов. хим. работ, **18**, 337 (1953).
53. S. Ono, T. Hayashi, J. Nakaya. J. Am. Electrochem. Soc., **101**, 104 (1954).
54. R. Marcus, B. Zwolinski, H. Eyring. J. phys. Chem., **58**, 432 (1954).
55. J. Weiss. Proc. Roy. Soc., (A) **222**, 128 (1954).
56. М. И. Темкин. Труды совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр 181.
57. H. Taube, H. Myers, R. Rich. J. Am. Chem. Soc., **75**, 4168 (1953).
58. V. La Mer, M. Kamner. J. Am. Chem. Soc., **53**, 2832 (1931).

ЧАСТЬ II

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. В. ВОЕВОДСКИЙ, Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН
и Н. Н. СЕМЕНОВ

О РОЛИ СВОБОДНЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

ВВЕДЕНИЕ

К представлениям, излагаемым в настоящей статье, мы приходим, исходя одновременно из совершенно различных предпосылок. С одной стороны, к этим представлениям нас приводит анализ той роли, которую играют стенки в обрыве и зарождении объемных цепных реакций, теория влияния которых развивается Н. Н. Семеновым и его сотрудниками. В этом смысле эти представления в известной мере являются результатом дальнейшего развития и применения в области гетерогенного катализа теории цепных процессов. С другой стороны, к тем же представлениям мы приходим на основании исследования механизма элементарных актов химической адсорбции и катализа, проведенных в ряде теоретических работ Ф. Ф. Волькенштейна.

Развиваемая в настоящей статье концепция отнюдь не представляет собой законченной теории гетерогенного катализа и ни в коей мере не претендует на это. Изложенные ниже представления следует рассматривать лишь как возможный путь, позволяющий, как нам кажется, подойти к конкретному пониманию сложных каталитических процессов.

В основе развиваемой концепции лежит представление о том, что сложные превращения молекул на поверхности катализатора протекают в результате последовательных реакций простых свободных радикалов. Свободные радикалы, как известно, реагируют с большей легкостью, чем молекулы, обладающие насыщенными связями. Это обстоятельство в большом числе случаев с избытком компенсирует трудность первичного акта образования радикала и является основной причиной существования цепных реакций. Это относится в одинаковой мере как к гомогенным, так и к гетерогенным процессам.

Катализатор может участвовать в гетерогенном цепном превращении двумя путями: 1) в процессе зарождения цепи в качестве инициатора свободных радикалов и 2) в процессе продолжения цепи в качестве одного из участников элементарных стадий развития цепи на поверхности.

Генерирование радикалов происходит за счет свободных валентностей, присутствующих на поверхности катализатора или возникающих на поверхности в процессе реакции.

Согласно развиваемой точке зрения, в гетерогенном катализе мы имеем дело, как и в обычных цепных реакциях, с последовательностью

элементарных актов, каждый из которых сопровождается разрывом лишь одной только связи и протекает при непосредственном участии свободных валентностей катализатора.

В тесной связи с цепным гетерогенным катализом находится так называемый гетерогенно-гомогенный катализ. В процессах такого рода действие катализатора ограничивается только первой из двух указанных выше функций — зарождением радикалов, развитие же цепей происходит в объеме без участия катализатора.

В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением лишь кристаллических ионных катализаторов. Механизм катализа на металлах мы здесь рассматривать не будем. Кроме того, для простоты будем считать кристаллическую решетку катализатора идеальной, т. е. лишенной каких-либо структурных дефектов или чужеродных примесей. Будем пренебрегать также влиянием объема кристалла на каталитическую активность его поверхности, хотя в определенных условиях объем катализатора может играть роль резервуара, поглощающего и поставляющего свободные валентности на поверхность. Влияние примесей и роль объема будут подробно исследованы в последующих работах.

СВОБОДНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

Рассмотрим произвольный кристалл с ионными связями. Заметим, что все дальнейшее может быть в известной мере перенесено также и на случай таких кристаллов, в которых к ионным связям примешаны в той или иной степени связи гомеополярного типа. Однако будем вести изложение применительно к наиболее простому случаю: будем рассматривать кристалл типа MR (где M — символ металла, R — символ металлоида), построенный из ионов M^+ и R^-.

Ионы M^+ и R^- в нормальном состоянии обладают замкнутыми электронными оболочками и в этом смысле являются аналогами атомов нулевой группы. Поверхность кристалла, построенного из таких ионов, не обладает свободными валентностями. Это имеет место при абсолютном нуле температуры, если при этом отсутствуют какие-либо иные возбуждающие агенты.

Однако в обычных условиях (т. е. при $T \neq 0$) всякий ионный кристалл содержит в своем объеме и на своей поверхности некоторое количество свободных электронов и свободных дырок. Это — электроны и дырки, образующие то, что называют электронным и дырочным газом.

Каждый свободный электрон сидит на одном из ионов M^+ решетки, превращая этот ион в нейтральный атом M, и обладает способностью перемещаться по решетке, пересаживаясь с одного иона M^+ на соседний ион M^+. Этими свободными электронами обеспечивается электронная проводимость кристалла. Таким образом, свободный электрон есть «лишний» электрон, посаженный на ион M^+ сверх замкнутой оболочки. Такой электрон может трактоваться как свободная положительная валентность [1, 2, 3]. Обозначим через n_1 число таких свободных электронов на единице поверхности.

Свободная дырка в кристалле свидетельствует обычно об отсутствии электрона у иона R^-. Наличие дырки означает, что один из ионов R^- превращен в нейтральный атом R. Такая свободная дырка, подобно свободному электрону, не локализована в решетке, а способна странствовать по решетке, перемещаясь с одного иона R^- на соседний ион R^-. Этими свободными дырками обеспечивается так называемая дырочная проводимость кристалла. Дырка может трактоваться как свободная отри-

цательная валентность, поскольку наличие дырки означает, что у одного из ионов R^- один электрон изъят из замкнутой оболочки. Пусть n_2 — число таких свободных дырок на единице поверхности.

Свободным положительным и отрицательным валентностям, трактуемым как свободные электроны и дырки, необходимо приписать ряд специфических свойств [1, 3].

1) Прежде всего необходимо отметить, что каждая свободная валентность имеет некоторую среднюю продолжительность жизни, т. е. валентности способны возникать и исчезать. Кристалл непрерывно порождает и поглощает валентности. В идеальном кристалле одновременно с положительной валентностью всегда рождается отрицательная валентность. Исчезновение валентностей также происходит парами и представляет собой рекомбинацию электрона и дырки. Такая рекомбинация сопровождается выделением тепла. Свободную валентность поверхности будем обозначать символом $\dot{L}$, не делая при этом различия между положительной и отрицательной валентностями. Тогда реакцию возникновения и исчезновения валентностей можно записать при помощи следующей символической формулы:

$$2\dot{L} \rightleftarrows L, \tag{1}$$

где L — символ решетки.

Условие равновесия для реакции (1) имеет вид

$$n_1 n_2 = K = Ce^{-\frac{u}{kT}}, \tag{2}$$

где K — константа равновесия, а u — теплота реакции (1). В терминах теории полупроводников u — ширина запрещенного участка в энергетическом спектре между нормальной зоной и зоной проводимости. Уравнение (2) справедливо в предположении, что электронный и дырочный газ невырождены.

2) Другим свойством свободных валентностей является то, что эти валентности не локализованы, а способны свободно блуждать по кристаллу. Это означает, что свободную валентность равновероятно встретить в любом месте кристалла.

3) Равновесная концентрация свободных валентностей зависит не только от природы кристалла, но также и от условий. Она возрастает при увеличении температуры. Она может быть искусственно увеличена или уменьшена в результате внешних воздействий на кристалл, например, при освещении кристалла светом соответствующих частот, при введении в кристалл акцепторных или донорных примесей.

Концентрация свободных валентностей на поверхности кристалла зависит также от природы и от количества адсорбированных на поверхности чужеродных атомов или молекул, которые при этом играют роль «примесей». Она изменяется, как можно показать [2], в процессе адсорбции, а также в процессе реакций, протекающих между атомами и молекулами, адсорбированными на поверхности.

Свободные валентности на поверхности кристалла должны играть весьма важную роль при химической адсорбции и при реакциях, протекающих на поверхности. При их помощи разрываются валентные связи в молекулах в момент адсорбции, в результате чего молекулы в адсорбированном состоянии оказываются реакционноспособными. Здесь собственно речь идет о роли свободных электронов и дырок на поверхности кристалла. Эти электроны и дырки выполняют функции свободных

валентностей, как это было отмечено выше. Когда мы говорим о свободных электронах и дырках как о свободных положительных и отрицательных валентностях, мы всего лишь переходим с языка теории полупроводников на язык, более удобный для описания химических процессов.

АДСОРБЦИЯ СВОБОДНЫХ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ

Необходимыми стадиями всякой гетерогенной реакции являются стадии химической адсорбции и десорбции. Сама по себе химическая адсорбция представляет собой простейший случай гетерогенной реакции: это есть реакция соединения газовой молекулы с решеткой катализатора. Гетерогенный каталитический процесс не может быть понят до конца, пока не будут расшифрованы промежуточные стадии этого процесса: стадии адсорбции и десорбции.

В настоящем параграфе ограничимся наиболее простым случаем: рассмотрим адсорбцию свободных одновалентных атомов или радикалов. Такие атомы или радикалы могут появиться на поверхности при адсорбции насыщенных молекул в результате диссоциации этих молекул в момент адсорбции. Свободные атомы и радикалы могут также захватываться поверхностью непосредственно из газовой фазы, где они могут искусственно инициироваться светом, электроразрядом и т. д. или появляться в значительных концентрациях в результате протекания объемной цепной реакции. В этом последнем случае адсорбция радикалов может привести к обрыву цепной реакции. Такой обрыв на стенках является хорошо известным фактом, а константы скорости адсорбции некоторых атомов и радикалов на различных поверхностях даже точно измерены [4].

В настоящем параграфе будем говорить, для определенности, об адсорбции одновалентного электроположительного атома. Будем обозначать такой атом символом $\dot{A}$. Точка над буквой напоминает о наличии свободной (ненасыщенной) валентности. Все дальнейшее полностью может быть перенесено и на случай одновалентного электроотрицательного атома, а также на случай любого радикала с одной свободной валентностью.

Возможны три типа химической адсорбции одновалентного электроположительного атома $\dot{A}$, соответствующие трем возможным типам связи с поверхностью:

I — слабая гомеополярная связь;

II — прочная гомеополярная связь;

III — ионная связь.

Рассмотрим каждый из этих трех типов связи.

I. Слабая гомеополярная связь соответствует тому случаю, когда атом $\dot{A}$ в адсорбированном состоянии сохраняет свою валентность ненасыщенной. Адсорбционным центром при этом служит ион M^+ поверхностного слоя решетки. Связь возникает за счет затягивания валентного электрона атома $\dot{A}$ с атома $\dot{A}$ на решетку. Чем сильнее это затягивание, тем прочнее связь. Степень затягивания определяется природой атома $\dot{A}$ и природой решетки. Существование такой связи было показано в предыдущих работах [5, 6]. Там же был подробно исследован механизм адсорбции, обусловленный этим типом связи. Атом $\dot{A}$, связанный с поверхностью такой слабой гомеополярной связью, обозначим символом $\dot{A}L$.

II. Прочная гомеополярная связь соответствует такому состоянию адсорбированного атома $\dot{A}$, при котором его валентность насыщена. Это насыщение валентности может быть осуществлено двумя путями:

а) За счет привлечения свободной положительной валентности самого кристалла. Такая свободная валентность, блуждающая по поверхности, может быть захвачена адсорбированным атомом, находящимся в состоянии слабой связи с поверхностью. При этом слабая связь переходит в прочную связь, т. е. валентность атома $\dot{A}$ насыщается за счет свободной валентности $\dot{L}$ поверхности. Это означает локализацию около адсорбированного атома свободного электрона решетки, выпадающего тем самым из семейства свободных электронов. Действительно, как было показано [7], адсорбированный атом $\dot{A}$, находясь в состоянии слабой связи с поверхностью, играет роль акцепторной примеси, т. е. служит центром локализации для свободного электрона решетки. Атом $\dot{A}$, находящийся в состоянии прочной адсорбции, обозначим символом AL. Реакция упрочения связи может быть записана так (рис. 1, *а*):

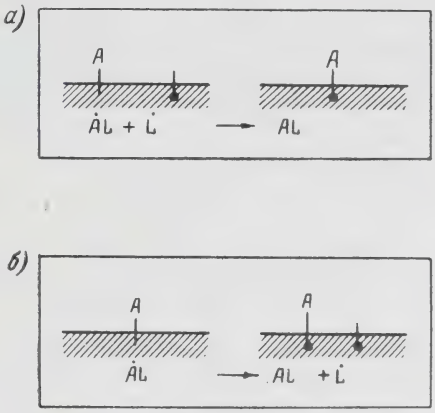


Рис. 1

$$\dot{A}L + \dot{L} \rightarrow AL. \qquad (3)$$

Эта реакция, как можно показать [7], является экзотермической. Она приводит к исчезновению (связыванию) одной из свободных положительных валентностей поверхности. В химическом смысле этот процесс представляет собой взаимное насыщение двух свободных валентностей: он полностью аналогичен процессу рекомбинации радикалов в газовой фазе.

б) Возможен иной механизм насыщения свободной валентности атома $\dot{A}$, не сопровождающийся захватом свободной положительной валентности поверхности, а наоборот, сопровождающийся возникновением на поверхности свободной отрицательной валентности. Действительно, атом $\dot{A}$, связанный с поверхностью слабой связью, может перейти в состояние прочной связи, приобретая необходимый для этого дополнительный электрон не из числа свободных электронов решетки, а за счет одновременного возникновения на поверхности свободной дырки [1]. Реакция упрочения связи в этом случае может быть записана так (рис. 1, *б*):

$$\dot{A}L \rightarrow AL + \dot{L}. \qquad (4)$$

Реакция (4), в отличие от реакции (3), эндотермическая. Она приводит к возникновению свободной отрицательной валентности. Можно выразиться так: насыщение свободной валентности атома $\dot{A}$ сопровождается «разрывом» валентностей поверхности. При этом свободная валентность атома $\dot{A}$ не исчезает, а как бы возрождается в виде свободной валентности $\dot{L}$ поверхности. Реакции такого рода не приводят к уменьшению общего числа свободных валентностей системы и поэтому полностью

аналогичны так называемым процессам продолжения цепей в гомогенных цепных реакциях.

В (4), в отличие от (3), $\dot{L}$ представляет собой свободную валентность, противоположную по знаку валентности A.

III. Ионная связь при химической адсорбции имеет место в том случае, когда адсорбированный атом $\dot{A}$ лишен своего валентного электрона, т. е. превращен в ион A^+. Адсорбционным центром при этом служит ион R поверхностного слоя решетки. В этом случае, как и в предыдущем (т. е. как и в случае прочной гомеополярной связи), свободная валентность атома $\dot{A}$ оказывается насыщенной. Это насыщение достигается, однако, не за счет привлечения свободной положительной, а за счет привлечения свободной отрицательной валентности стенки. Иначе говоря, на адсорбированном атоме, находящемся в состоянии слабой связи, локализуется не свободный электрон решетки, а свободная дырка. Атом, находящийся в состоянии ионной связи с поверхностью, так же как и атом, находящийся в состоянии прочной гомеополярной связи, будем обозначать символом AL.

Возможны два пути перехода адсорбированного атома $\dot{A}$ из состояния слабой гомеополярной связи в состояние ионной связи.

а) За счет захвата свободной отрицательной валентности, т. е. свободной дырки. Мы имеем здесь рекомбинацию валентного электрона атома $\dot{A}$ со свободной дыркой, блуждающей по поверхности. Дырка оказывается локализованной на атоме $\dot{A}$, и тем самым атом $\dot{A}$ оказывается превращенным в ион A^+. Реакция образования ионной связи может быть записана при помощи уравнения (3), где теперь, однако, $\dot{L}$ обозначает не положительную, а отрицательную свободную валентность поверхности. Это — экзотермический механизм образования ионной связи, также представляющий собой по сути дела рекомбинацию, т. е. исчезновение двух свободных валентностей системы.

б) За счет перевода валентного электрона атома $\dot{A}$ в свободное состояние. Электронный газ при этом обогащается лишним электроном. Иначе говоря, на поверхности появляется свободная положительная валентность. Это — эндотермический механизм образования ионной связи. Собственно мы имеем здесь одновременное рождение на поверхности положительной и отрицательной валентностей, из которых вторая используется для насыщения валентности атома $\dot{A}$, а первая остается свободной. Уравнение реакции может быть записано при помощи уравнения (4), где теперь L — положительная валентность. Этот процесс протекает с сохранением общего числа свободных валентностей.

Если при переходе адсорбированного атома, находящегося в состоянии слабой связи, в состояние прочной гомеополярной связи адсорбированный атом выступает в роли акцептора, то при переходе в состояние ионной связи этот же атом выступает в роли донора, т. е. играет роль «ловушки» не для свободного электрона, а для свободной дырки. Механизм образования ионной связи при химической адсорбции (наряду со слабой и прочной гомеополярной связью) был подробно рассмотрен Ф. Ф. Волькенштейном и С. З. Рогинским.

Каждый адсорбированный атом может переходить из состояния слабой в состояние прочной гомеополярной или в состояние ионной связи и обратно и в случае установившегося равновесия обладает некоторой средней продолжительностью жизни в каждом состоянии. Эти переходы свидетельствуют о замыканиях и размыканиях валентных связей, происхо-

дящих за счет участия в процессе валентностей, принадлежащих самой решетке. В конечном счете мы имеем здесь дело с процессами электронного обмена, или, выражаясь химическим языком, процессами взаимной передачи свободных валентностей адсорбированными атомами и решеткой адсорбента.

В случае равновесия из общего числа N адсорбированных атомов A определенная часть атомов находится в состоянии слабой, прочной и ионной связи. Обозначим число атомов в каждом из этих трех состояний, соответственно, через N_0, N_1, N_2, так что

$$N_0 + N_1 + N_2 = N.$$

Очевидно, N_1 есть число положительных валентностей, а N_2 — число отрицательных валентностей поверхности, находящихся в связанном

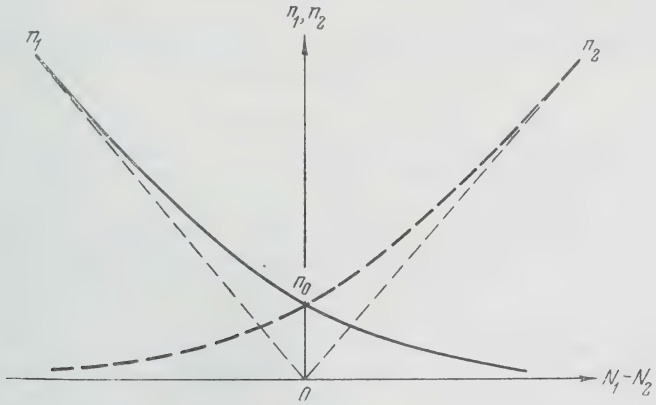


Рис. 2

состоянии. Число положительных и отрицательных валентностей поверхности, остающихся при этом свободными, обозначим попрежнему через n_1 и n_2, соответственно. Очевидно, n_1 и n_2 зависят от N_1 и N_2. Эту зависимость легко получить.

Действительно, условие сохранения валентностей имеет вид (при пренебрежении влиянием объема кристалла)

$$n_1 + N_1 = n_2 + N_2. \tag{5}$$

На основании (2) будем иметь, подставляя (2) в (5):

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \frac{1}{2}\{(N_2 - N_1) + \sqrt{(N_2 - N_1)^2 + 4n_0^2}\}; \\ n_2 &= \frac{1}{2}\{(N_1 - N_2) + \sqrt{(N_1 - N_2)^2 + 4n_0^2}\}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

где

$$n_0 = \sqrt{K} = \sqrt{C}\, e^{-\frac{u}{2kT}} \tag{7}$$

есть число свободных положительных или отрицательных валентностей в случае чистой поверхности:

$$n_0 = n_1 = n_2 \text{ при } N_0 = N_1 = N_2 = 0.$$

Зависимость n_1 и n_2 от $N_1 - N_2$, согласно (6), изображена на рис. 2. На рисунке видно, что по мере связывания свободных валентностей

поверхность обогащается новыми свободными валентностями, что является результатом «разрыва» валентностей в самой поверхности.

Все сказанное в настоящем параграфе может быть перенесено на тот случай, когда атом $\dot{A}$ является не электроположительным, а электроотрицательным одновалентным атомом. При этом, однако, электрон и дырка меняются ролями. Адсорбционным центром при гомеополярной связи служит не ион M^+, а ион R^-. Слабая связь обусловливается не затягиванием валентного электрона атома $\dot{A}$ с атома $\dot{A}$ на решетку, а затягиванием электрона с решетки (с иона R^-) на атом $\dot{A}$. Прочная связь образуется не за счет свободного электрона, а за счет свободной дырки решетки. Ионная связь, наоборот, связана не с привлечением дырки, а с привлечением электрона. Адсорбционным центром при ионной связи в этом случае является не ион R^-, а ион M^+.

АДСОРБЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ МОЛЕКУЛ И ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрим теперь химическую адсорбцию молекулы, у которой все валентности насыщены. Для того чтобы такая молекула вступила в соединение с поверхностью, необходимо, чтобы одна из связей, соединяющих внутри молекулы два атома или две группы атомов, была бы разорвана, и образовавшаяся таким образом свободная валентность молекулы оказалась бы насыщенной за счет свободной валентности поверхности. Адсорбция происходит в результате встречи газовой молекулы со свободной валентностью на поверхности.

Вопрос о том, какая именно связь внутри молекулы будет разрываться при адсорбции, не может быть решен в общем виде и требует специального исследования в каждом конкретном случае. При этом следует различать два случая:

1) случай, когда разрывается простая (одиночная) связь;

2) случай, когда частично разрывается кратная связь.

Рассмотрим оба эти случая.

1) Рассмотрим молекулу AB, в которой два атома или две группы атомов, обозначаемые через A и B, соединены простой связью

$$A - B.$$

Если при адсорбции происходит разрыв этой связи, то адсорбция приводит к диссоциации молекулы на два радикала $\dot{A}$ и $\dot{B}$, причем валентность одного из них насыщается за счет валентности поверхности, а валентность другого остается свободной. Иначе говоря, один из радикалов (например, радикал $\dot{A}$) оказывается связанным с поверхностью прочной гомеополярной или ионной связью, в которой участвует свободный электрон (или дырка) поверхности, вызвавший разрыв связи в молекуле AB и захваченный радикалом $\dot{A}$. Другой же радикал (например, радикал $\dot{B}$) уходит в газовую фазу (рис. 3, *а*) или оказывается адсорбированным на поверхности, связываясь с нею слабой связью, т. е. сохраняя свою валентность ненасыщенной (рис. 3, *б*). Реакция адсорбции имеет вид

$$AB + \dot{L} \rightarrow AL + \dot{B}, \tag{8}$$

или

$$AB + \dot{L} \rightarrow AL + \dot{B}L. \tag{9}$$

Выбрасывание радикала $\dot{B}$ в объем может также происходить в две стадии с образованием сначала гетерогенного радикала $\dot{B}L$ по (9) и последующей десорбцией его:

$$\dot{B}L \rightarrow \dot{B} + L. \qquad (10)$$

Возможно также и упрочение связи гетерогенного радикала $\dot{B}L$ с катализатором с образованием новой свободной валентности $\dot{L}$ [см. (4)]:

$$\dot{B}L \rightarrow BL + \dot{L}. \qquad (11)$$

С другой стороны, в присутствии свободных валентностей $\dot{L}$ может происходить и переход прочно связанного радикала $\dot{A}L$ в газовую фазу:

$$AL + \dot{L} \rightarrow \dot{A}L;$$

$$\dot{A}L \rightarrow \dot{A} + L. \qquad (12)$$

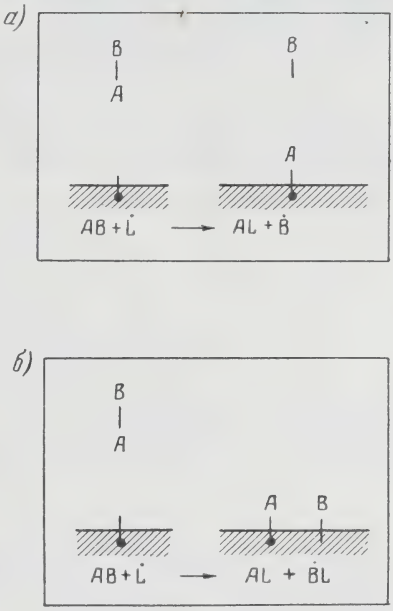


Рис. 3

Таким образом, поверхность может поставлять в газовую фазу свободные радикалы и тем самым может служить местом зарождения объемных цепных реакций. В то же время поверхность служит местом аккумуляции реакционноспособных радикалов $\dot{A}L$ и $\dot{B}L$, связанных слабой связью с поверхностью и способных, как мы увидим ниже, вступать в реакции с молекулами газовой фазы.

В случаях (8) — (12) мы имели дело с процессами, протекающими с сохранением свободной валентности. Для ряда катализаторов возможно, однако, протекание на катализаторе в присутствии реагирующей смеси процессов дополнительного зарождения свободных валентностей, например, таким путем:

$$AL \rightarrow \dot{A}L + \dot{L};$$

$$BL \rightarrow \dot{B}L + \dot{L}. \qquad (13)$$

Учет этих процессов, а также обратных им реакций рекомбинации [см. (3)]

$$\dot{A}L + \dot{L} \rightarrow AL,$$

$$\dot{B}L + \dot{L} \rightarrow BL$$

приводит к иным значениям концентраций $\dot{L}$, $\dot{A}L$, $\dot{B}L$, чем это следовало бы ожидать, исходя из предположения о возможности зарождения цепей только по реакциям (1). В тех случаях, когда концентрации активных центров, участвующих в лимитирующей стадии, при этом увеличиваются, должен иметь место эффективный катализ.

2) Рассмотрим теперь молекулу CD, в которой два атома или группы атомов C и D соединены кратной (например, двойной) связью

$$C = D,$$

и предположим, что при адсорбции разрывается одна из этих двух связей. В этом случае, в отличие от предыдущего, акт адсорбции еще не сопровождается диссоциацией молекулы.

Реакция адсорбции имеет вид

$$CD + \dot{L} \rightarrow \dot{C}DL. \qquad (14)$$

В результате получаем на поверхности радикал с одной свободной валентностью (рис. 4). Таким образом, свободная валентность поверхности $\dot{L}$, связываясь с молекулой, не исчезает, а возрождается в виде свободной валентности адсорбированной молекулы.

Рис. 4

Делокализация электрона или дырки, осуществляющих связь молекулы с поверхностью, приводит к освобождению дополнительной валентности у радикала $\dot{C}DL$. При этом с поверхности десорбируется молекула CD и регенерируется свободная валентность поверхности $\dot{L}$

$$\dot{C}DL \rightarrow CD + \dot{L}.$$

Другим возможным путем реакции для радикала $\dot{C}DL$ является его взаимодействие с решеткой: он может разорвать одну из насыщенных связей решетки и образовать прочно адсорбированную, практически нереакционноспособную молекулу и регенерировать свободную валентность на поверхности

$$\dot{C}DL \rightarrow CDL + \dot{L}.$$

Наряду с этими процессами, протекающими так же, как и процессы (8) — (12), с сохранением свободной валентности, возможны и процессы типа рекомбинационного, осуществляющиеся при подходе свободной валентности поверхности к радикалу $\dot{C}DL$. При этом образование такой же прочно связанной с поверхностью молекулы по реакции

$$\dot{C}DL + \dot{L} \rightarrow CDL$$

приводит к уничтожению двух свободных валентностей.

Заметим в заключение, что активность катализатора отнюдь не сводится исключительно к числу свободных валентностей, содержащихся на его поверхности, а определяется относительным числом гетерогенных радикалов типа $\dot{A}L$ или $\dot{C}DL$ по сравнению с числом нереакционноспособных образований AL или CDL. Это относительное число зависит не только от концентрации свободных валентностей на поверхности, но, при заданной их концентрации, также от природы катализатора и от природы адсорбирующихся веществ. Можно показать, что число реакционноспособных гетерогенных радикалов $\dot{A}L$, отнесенное к числу нереакционноспособных образований AL, при монотонно возрастающем числе свободных валентностей (n_1 или n_2) изменяется не монотонно, а про-

ходит через максимум. Таким образом, существует некая оптимальная концентрация свободных валентностей, при которой активность данного катализатора в отношении данной реакции максимальна. С другой стороны, катализатор, обладающий сравнительно бо́льшим числом свободных валентностей, может оказаться менее активным, чем катализатор иной химической природы, несущий, однако, на своей поверхности меньшее число свободных валентностей.

НЕКОТОРЫЕ ПРОСТЕЙШИЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ УЧАСТИИ СВОБОДНЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ КАТАЛИЗАТОРА

Рассмотрим различные типы реакций между двумя молекулами AB и CD, где A, B, C, D — символы отдельных атомов или отдельных атомных групп.

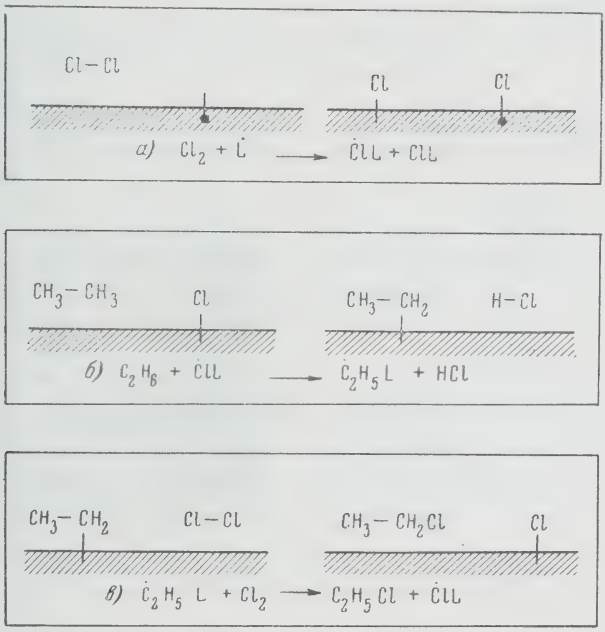


Рис. 5

1) Прежде всего предположим, что A и B, а также C и D связаны простыми связями. Рассмотрим реакцию обмена

$$AB + CD \rightarrow AC + BD,$$

в ходе которой разрываются и образуются две простые связи. В качестве примера рассмотрим реакцию хлорирования этана

$$C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl,$$

идущую, например, на катализаторе $ZnCl_2$. Возможный цепной механизм реакции, аналогичный гомогенным цепным механизмам, представлен на рис. 5. Зарождение цепи происходит на свободной валентности поверхности $\dot{L}$; реакцию ведут гетерогенные радикалы, например $\dot{Cl}L$ и $\dot{C}_2H_5L$, как это изображено на рис. 5.

2) Предположим теперь, что одна из молекул, участвующих в реакции (например, молекула CD), обладает двойной связью, в то время как A и B в молекуле AB связаны простой связью. Рассмотрим реакцию

$$AB + CD \rightarrow ACDB.$$

Простейшим примером является реакция гидрирования этилена

$$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6,$$

протекающая на MoO_3, $ZnO + Cr_2O_3$ и др. Возможный цепной механизм изображен на рис. 6: цепь ведут гетерогенные радикалы $\dot{H}L$ и $\dot{C}_2H_5L$[1].

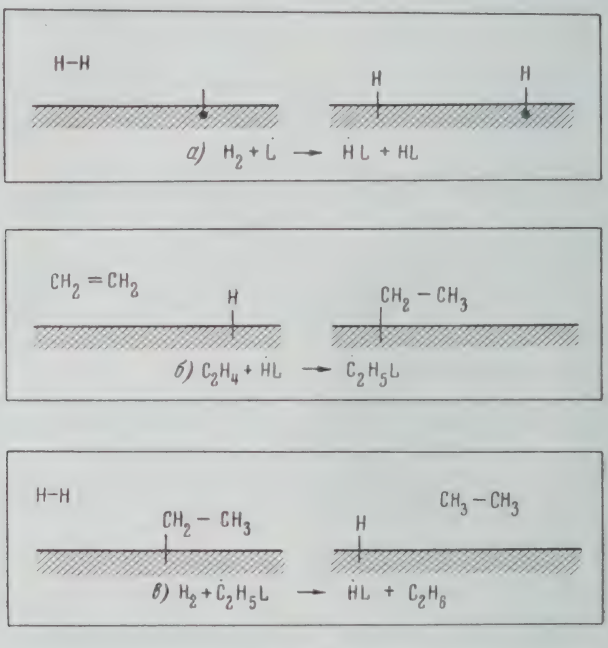


Рис. 6

Другими возможными примерами реакций такого типа могут служить реакции присоединения галоидоводородов к олефинам, например:

$$C_2H_4 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl.$$

3) Точно так же могут протекать реакции, при которых увеличение числа простых связей происходит не за счет раскрытия двойной связи, а вследствие изменения числа валентностей одного из атомов системы. Так, например, механизм реакции

$$CO + H_2O \rightarrow HCOOH,$$

протекающей на поверхности кристаллов $CuCl_2$, CuJ_2, NaBr и др., может быть представлен совершенно аналогичной схемой (рис. 7).

[1] К такому же выводу о механизме гетерогенного гидрирования пришли недавно Тон и Тэйлор [8].

4) Радикально-цепной механизм реакций гидрирования позволяет объяснить некоторые особенности, наблюдаемые при более сложных гетерогенных превращениях при помощи представлений, обычных для гомоген-

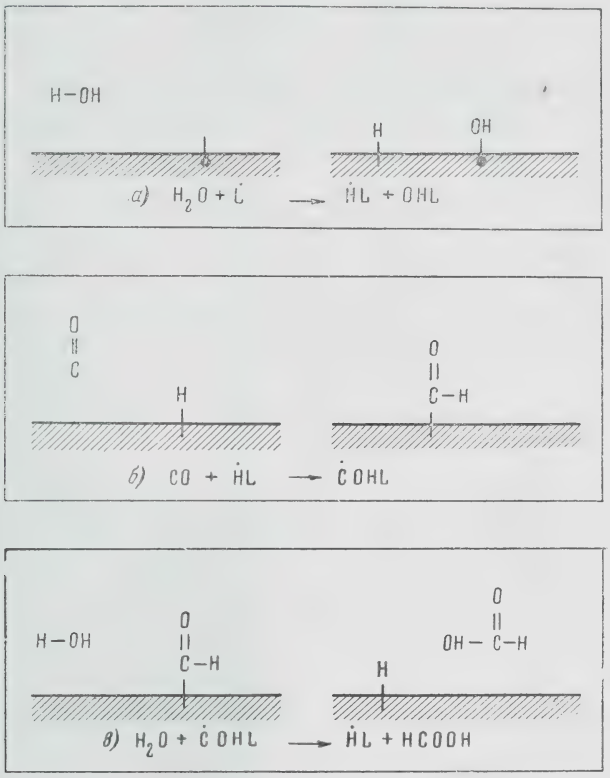


Рис. 7

ных радикалов. Так, например, при гидрировании 2—5-диметилгексадиена-2—4

$$\begin{matrix} CH_3 & & & & CH_3 \\ & \diagdown & & & \diagup \\ & C = CH - CH = C & & & \\ & \diagup & & & \diagdown \\ CH_3 & & & & CH_3 \end{matrix}$$

наряду с образованием 2—5-диметилгексена-2, образуется также 2—5-диметилгексен-3 [9]. При этом прямыми опытами было показано, что в этих условиях взаимного превращения обоих изомеров друг в друга не происходит. Наличие двух продуктов указывает на существование какого-то промежуточного образования, возникающего при гидрировании диена и способного образовывать оба изомера. Таким промежуточным образованием может явиться гетерогенный радикал, появляющийся на поверхности катализатора в результате адсорбции исходной молекулы. Схема процесса изображена на рис. 8. Исходный гетерогенный радикал может существовать в двух изомерных формах (см. рис. 8, *б* и 8, *б'*), которые могут образовываться в соизмеримых количествах. В зависимости

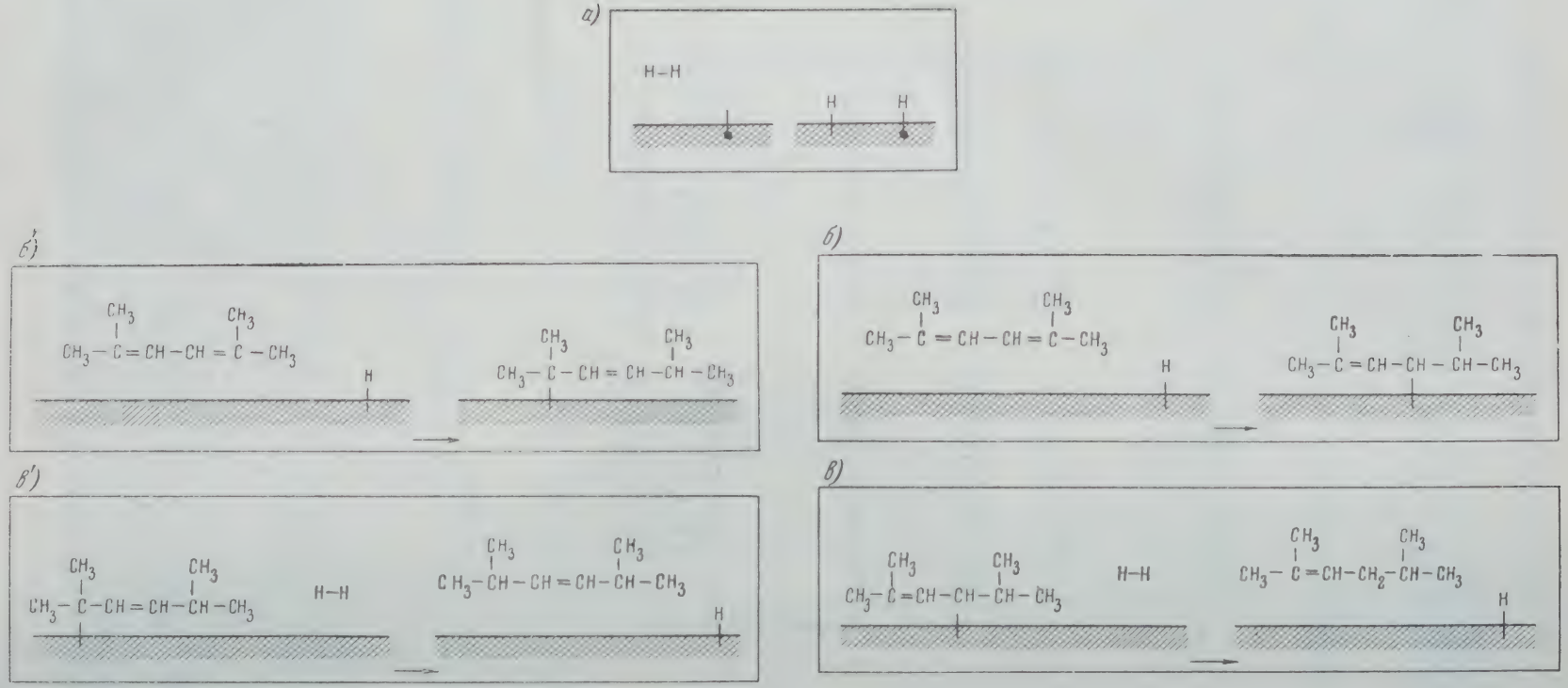

а)
H–H
H
H
б')
CH3
CH3
CH3–C=CH–CH=C–CH3
H
CH3
CH3
CH3–C–CH=CH–CH–CH3
б)
CH3
CH3
CH3–C=CH–CH=C–CH3
H
CH3
CH3
CH3–C=CH–CH–CH–CH3
в')
CH3
CH3
CH3–C–CH=CH–CH–CH3
H–H
CH3
CH3
CH3–CH–CH=CH–CH–CH3
H
в)
CH3
CH3
CH3–C=CH–CH–CH–CH3
H–H
CH3
CH3
CH3–C=CH–CH2–CH–CH3
H

Рис. 8

от того, какой из этих двух гетерогенных изомеров вступает в реакцию с H_2, образуется тот или иной конечный продукт.

5) Рассмотрим, наконец, случай, когда обе молекулы AB и CD обладают двойными связями. Рассмотрим реакцию

$$AB + CD \rightarrow ABCD,$$

в результате которой образуется циклическое соединение. Примером могут служить реакции диенового синтеза, например:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_2 \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \\ CH = CH \end{matrix} \Big\rangle CH_2$$

которые, однако, протекают с достаточной легкостью гомогенно, без цепей. На поверхности катализатора они могли бы протекать по цепному механизму, например, как это изображено на рис. 9.

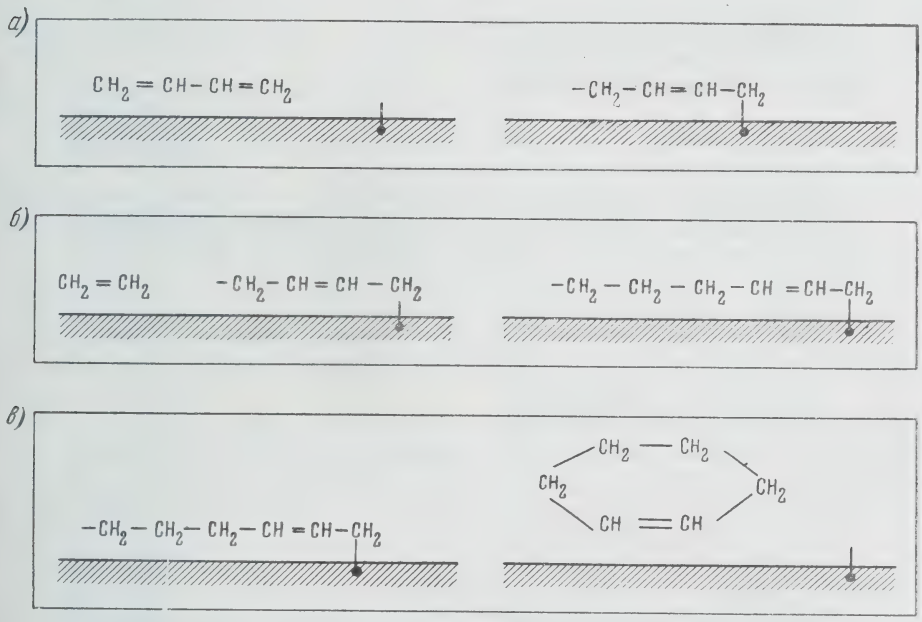


Рис. 9

6) В заключение рассмотрим один из возможных вариантов цепной схемы для описания процесса получения высокомолекулярных веществ из H_2 и CO. В ходе этого процесса образуются в основном углеводороды с прямой цепочкой и спирты [10]. Возможная цепная схема процесса изображена на рис. 10. Из цепных представлений следует, что молекулы углеводородов получаются не путем соединения заранее образовавшихся на поверхности бирадикалов $\ddot{C}H_2$, а путем последовательного наращивания одновалентного гетерогенного радикала

$$L - \dot{C}H_2,\ L - CH_2 - \dot{C}H_2 \text{ и т. д.}$$

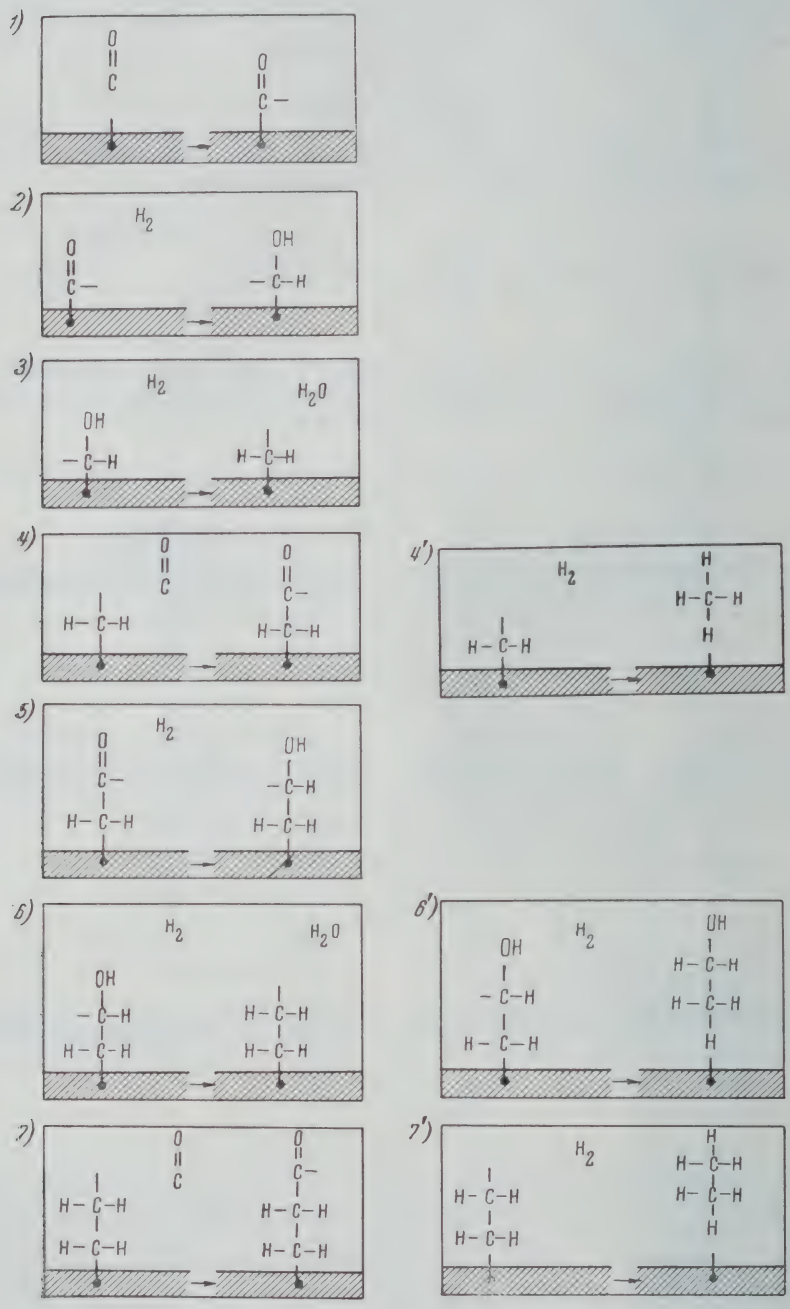


Рис. 10

При этом могут образовываться как насыщенные углеводороды (см. реакции 4′ и 7′, рис. 10), так и спирты (см. реакцию 6′, рис. 10)[1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже отмечалось во введении, настоящая работа не является законченной теорией гетерогенного катализа. Она представляет собой лишь попытку набросать основные контуры такой теории. Основная идея настоящей работы заключается в следующем.

Хорошо известна та роль, которую играют свободные радикалы в кинетике гомогенных реакций. Возникновение таких радикалов (т. е. свободных валентностей) облегчает реакцию. Радикалы ведут цепной процесс. Уничтожение радикалов может привести к обрыву цепи реакции. Наоборот, дополнительное генерирование радикалов ускоряет реакцию.

С другой стороны, известно, что всякий кристалл вообще может рассматриваться и должен рассматриваться как некая единая «молекула». В гетерогенных каталитических реакциях, протекающих на поверхности кристалла, кристалл выступает именно как некое единое целое, как единая система, а не как собрание отдельных изолированных атомов или ионов. Правильнее было бы сказать, что катализатор выступает не столько в роли некоей громадной «молекулы», сколько в роли некоего громадного «радикала», поскольку кристалл содержит на своей поверхности свободные валентности.

Концентрация этих валентностей может быть изменена в результате внешних воздействий на кристалл, а также в самом процессе протекания реакции. В кристалле, как и в обычном радикале, свободные валентности способны мигрировать и замыкаться, встречаясь друг с другом.

Можно думать, что кристалл является катализатором, т. е. оказывает влияние на ход гетерогенной реакции, таким же образом, как и свободные радикалы в газовой фазе оказывают влияние на ход гомогенной реакции. В обоих случаях действует, в конечном счете, один и тот же механизм: процесс ведут и процессом управляют свободные валентности.

В настоящей статье развивается представление о катализаторе, как о «радикале»; рассматривается физическая природа свободных валентностей, блуждающих по поверхности кристалла; кратко излагается вопрос о различных типах связи адсорбированных атомов с поверхностью кристалла. Рассматриваются различные типы реакций, протекающих на поверхности кристалла, и даются предположительные механизмы этих типов реакций. Эти механизмы основаны на участии в процессе свободных валентностей катализатора и гетерогенных радикалов, образующихся в ходе процесса, которые выступают при этом как основные действующие лица.

Введение представления о цепном механизме катализа дает новое объяснение причины ускоряющего действия катализатора на реакцию. Из изложенного следует, что это ускорение может быть связано с облегчением образования свободных валентностей, что приводит к тому, что на катализаторе становится возможным зарождение цепей со скоростями, намного бо́льшими, чем в газовой фазе. Второй функцией катализатора является образование на нем гетерогенных радикалов, через которые осуществляются реакции продолжения цепей. В ряде случаев

[1] Весьма подробно возможность наращивания цепочки путем присоединения и восстановления CO рассмотрена в работе Вейткампа и Фрай [11].

цепь не может развиваться в объеме из-за большой эндотермичности одной из ее элементарных стадий. Если при этом развитие цепи через гетерогенные радикалы окажется энергетически более выгодным, то введение катализатора может привести к значительному ускорению процесса.

Обе эти функции катализатора определяются как свойствами самого катализатора, так и свойствами реагирующих частиц и образующихся из них радикалов.

Основным затруднением, практически лишающим нас сейчас возможности оценивать соотношения скоростей различных элементарных гетерогенных радикальных реакций, является почти полное отсутствие сведений об энергиях связей различных атомов и групп атомов с различными катализаторами. Именно по этой причине предложенные нами конкретные схемы следует считать гипотетическими. Вместе с тем нужно отметить, что очень грубая оценка теплот элементарных стадий показывает, что они являются вполне правдоподобными.

Представление о кристаллическом катализаторе как о «радикале» стирает исторически сложившееся мнение о существовании принципиального различия между гетерогенным катализом и гомогенной кинетикой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Журн. физ. химии, **28**, 422 (1954).
2. Ф. Ф. Волькенштейн. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 788 (1953); № 6, 972 (1953).
3. Ф. Ф. Волькенштейн. Журн. физ. химии, **27**, 159 (1953); **27**, 167 (1953).
4. Г. К. Лавровская, В. В. Воеводский. Журн. физ. химии, **25**, 1050 (1951).
5. Ф. Ф. Волькенштейн. Журн. физ. химии, **21**, 1317 (1947).
6. В. Л. Бонч-Бруевич. Журн. физ. химии, **25**, 1033 (1951).
7. Ф. Ф. Волькенштейн. Журн. физ. химии, **26**, 1463 (1952).
8. Thon, Taylor. J. Am. Chem. Soc., **75**, 2547 (1953).
9. Б. А. Казанский, Н. И. Попова. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 422 (1952).
10. Я. Т. Эйдус. Усп. химии, **20**, 54 (1951).
11. A. W. Weitkamp, C. G. Frye. Ind. Eng. Chem., **45**, 363 (1953).

А. А. БАЛАНДИН и Н. И. ШУЙКИН

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Насущные вопросы химической механики тесно связаны с контактно-каталитическими явлениями, представляющими один из интереснейших и наиболее актуальных разделов химической науки. Каталитические превращения органических веществ, в частности углеводородов различных классов, интенсивно изучаются длительное время, в течение которого собран богатейший фактический материал. На основании многих экспериментальных исследований сделаны попытки теоретических обобщений отдельных явлений катализа, однако сущность всего разнообразия этих процессов продолжает оставаться еще недостаточно ясной. До настоящего времени нет вполне удовлетворительного объяснения механизма многих органических реакций, протекающих на поверхности твердых катализаторов и контактных тел. Положение в каталитической химии органических соединений аналогично положению в органической химии вообще, где предсказание возможности новых химических реакций пока в большинстве случаев недостижимо. Подобное предсказание будет означать революцию в материальной культуре. Отсюда видно, что необходимо всемерно форсировать развитие изучения катализа.

Между тем многие отрасли народного хозяйства, в частности химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, уже в настоящее время основываются в подавляющем большинстве случаев на каталитических процессах. Поэтому знание сущности этих процессов, их химизма и кинетики, в особенности механизма разнообразных контактно-каталитических превращений органических веществ, продолжает сохранять кардинальное значение не только для теории химической науки, но и для промышленности.

За последние 25—30 лет экспериментальными работами в области катализа ближе (по сравнению со временем Берцелиуса [1]) подошли к разъяснению как механизма действия катализаторов, так и механизма контактно-каталитических превращений индивидуальных органических соединений. Мы сейчас ближе, чем когда бы то ни было раньше, к объединению различных представлений о катализе, которые оказываются относящимися к различным его областям.

Представления последнего времени о механизме катализа сводятся к принятию активного состояния, существования на поверхности адсорбированных мономолекулярных пленок с определенным образом ориентированными по отношению к поверхности молекулами и существования на поверхности особых мест, или активных центров.

В физической химии обращалось внимание главным образом на свойство катализа ускорять химические реакции; для органической химии наиболее важным свойством катализа является его избирательность — способность из многих возможных путей выбрать один преимущественный. Поэтому в органической химии исторически сложились взгляды, носящие более химический характер, отличающиеся от физико-химических, хотя обе эти системы взглядов должны быть, естественно, связаны единством изучаемого объекта — каталитической реакцией. Таких теорий в основном было три: теория промежуточных соединений, теория деформации, теория радикалов.

Теория промежуточных соединений, наиболее ясно выраженная у Сабатье [2], принимает наличие химического сродства катализатора к одному из реагирующих веществ, вследствие чего образуются нестойкие промежуточные вещества, более активные, чем исходные, например гидрид никеля при гидрогенизации непредельных соединений

$$\begin{array}{c} H_2 + Ni \rightarrow NiH_2 \\ CH_2 = CH_2 + NiH_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_3 + Ni \\ \hline H_2 + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_3, \end{array}$$

алкоголят алюминия при дегидратации спиртов

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot OH + HO \cdot AlO \rightarrow C_2H_5O \cdot AlO + H_2O \\ C_2H_5OAlO \rightarrow CH_2 = CH_2 + AlO \cdot OH \\ \hline C_2H_5OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O \end{array}$$

или этилсерная кислота при образовании эфира из этилового спирта

$$\begin{array}{c} H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)\,HSO_4 + H_2O \\ (C_2H_5)\,HSO_4 + C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2SO_4 \\ \hline 2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O. \end{array}$$

Однако свойства указанных соединений, изученные, в частности, в лаборатории одного из авторов доклада [3, 4], не соответствуют требованиям, предъявляемым к ним теорией промежуточных соединений. Данная теория неспособна объяснить влияние генезиса катализаторов.

В настоящее время эта теория модернизирована таким образом, что принимает наличие поверхностных промежуточных соединений, которые можно изучать, в частности, при помощи активированной адсорбции (Л. К. Лепинь [5], Г. К. Боресков [6], Райдил [7]).

Теория радикалов, считавшая, что все реакции органической химии протекают через свободные радикалы, наиболее последовательно проводилась Нефом [8]. В измененной форме она вошла как часть в цепную теорию, где свободные радикалы являются инициаторами и носителями цепей. Теория радикалов была применена к гетерогенному катализу Н. Д. Зелинским и его учениками, показавшими участие метиленных радикалов при каталитических превращениях углеводородов (см. дальше), и С. В. Лебедевым [9], который в своей основной работе по синтезу дивинила из спирта объяснял все многочисленные протекающие при этом реакции промежуточным образованием радикалов двух видов — винильного $CH_2 = CH -$ и этоксильного $CH_3 - CH_2 - O -$. Образование метиленных

и других радикалов на никеле принимается также в некоторых работах Тэйлора [10], а в последнее время в новом аспекте — Н. Н. Семеновым [11].

Теория промежуточных соединений не затрагивает вопроса о том, почему промежуточные соединения или радикалы, соединенные с катализатором, более активны, чем исходные вещества. На этот вопрос задается целью дать ответ теория деформации, впервые и притом в подробной форме данная Д. И. Менделеевым [12] и развитая Н. Д. Зелинским [13], а также Рашигом [14] и Боденштейном [15].

Следует признать и особо подчеркнуть, что основополагающие идеи, на которых преимущественно базируются современное понимание и теоретическое истолкование механизма многих каталитических явлений, были высказаны еще в 1886 г. Д. И. Менделеевым в его замечательной статье, носящей скромное название «Заметка о влиянии прикосновения на ход химических превращений» [12].

В этом историческом труде Д. И. Менделеев с гениальной прозорливостью, базируясь на представлениях того времени, высказал такие положения о причинах катализа и контактных явлений, которые и в настоящее время являются основным содержанием физических и химических теорий катализа.

Для иллюстрации сказанного приведем некоторые выдержки, показывающие, какое первостепенное значение в осуществлении первичного химического акта Д. И. Менделеев придавал таким факторам, как поверхность контактной массы, ее химическая природа, температура, давление и т. п.:

«... если на свободной поверхности, ограничивающей тело, движения как частичные, так и атомные, должны быть иными, чем внутри массы однородного вещества, то должны быть опять иными внутреннее движение тел на месте встречи двух тел, в точках их соприкосновения. Тут произойдут действительные пертурбации, уклонения в движении и притом иного рода, чем на свободной поверхности».

Далее Д. И. Менделеев дает подробный анализ трех возможных случаев взаимодействия двух прикасающихся тел A и B, сопровождающихся различной степенью изменения движения на плоскостях касания. Один из этих случаев, находящихся в тесной связи с обычными химическими реакциями, он относит к явлениям катализа или контакта; случай, когда «неизменяющееся тело B находится в столь прочном подвижном равновесии, что сравнительно малая пертурбация движения его атомов в частице, происходящая на плоскости касания, не нарушает атомного равновесия его частиц, тогда как в изменяющемся теле A подвижное равновесие атомов в частице уже само собой, до прикосновения к B, было близко к нарушению или неустойчивости, а то сравнительно незначительное изменение движения, которое совершается на плоскостях касания, может уже вводить атомы в положение, потребное для полного равновесия, подобно тому, как нагревание может производить такое же изменение движения». Таким образом, контакт ведет к деформации молекул и к понижению температуры реакции. Более подробно связь взглядов Д. И. Менделеева с современными представлениями о катализе рассмотрена в работе одного из авторов доклада [16].

Из русских химиков контактные явления исследовались еще в 1884 г. Д. П. Коноваловым [17], который показал, что многие тела при определенном состоянии их поверхности действуют контактно; так, например, порошок кремнезема вызывает разложение некоторых сложных эфиров совершенно так же, как и платина.

Выдающиеся идеи Д. И. Менделеева в области катализа были восприняты у нас в СССР и творчески развиты Н. Д. Зелинским [18] и его школой, между тем как многие авторы отмеченных выше доминирующих современных концепций, в основе которых по существу лежат именно эти замечательные идеи, прошли мимо программной, классической работы Д. И. Менделеева по катализу и в своих исследованиях на нее не ссылаются.

В своих теоретических взглядах на катализ Н. Д. Зелинский и его ученики (А. А. Баландин и др.) тесно примыкают к концепции Д. И. Менделеева. Н. Д. Зелинский усматривает причину каталитического действия в деформации, расшатывании («разрыхлении») связей между атомами вплоть до изменения формы молекул под влиянием поверхностных сил катализатора и, в согласии с теорией химического строения А. М. Бутлерова, приходит к выводу, что и в контактно-каталитических процессах химические и физические свойства молекул зависят только от их состава и формы, т. е. строения. При постоянном составе и форме молекул свойства их определены однозначно. Если остается неизменным состав, но изменяется химическое поведение молекул, как это наблюдается при катализе, то не остается другого объяснения, как то, что изменилась форма молекул. «Изменения динамического характера в процессе катализа не могут подлежать сомнению и, следовательно, они то и являются главной причиной начала и хода контактных и каталитических реакций» (Н. Д. Зелинский) [13].

Изменение состава, т. е. образование промежуточных соединений с катализатором в гетерогенном катализе (например, гидридов металлов в случае гидро- и дегидрогенизационного катализа), Н. Д. Зелинский считал необязательным и маловероятным.

Причину инактивации («утомляемости») катализаторов — основной недостаток, с которым приходится бороться в органическом катализе, мы вместе с Н. Д. Зелинским усматриваем именно в слишком далеко зашедшем изменении формы некоторых, наиболее богатых энергией молекул. Большой опытный материал показывает, что образующиеся при этом осколки молекул, комбинируясь между собой, дают смолистые и углистые налеты — так называемую «углистую пленку», экранирующую активные центры и тем самым выводящую из строя его действующую поверхность.

Накопленный фактический материал в области гидро- и дегидрогенизационного катализа и контактно-каталитических превращений углеводородов в различных условиях показывает, что определенные взаимоотношения катализаторов с формой молекул и их состоянием, изменяющимся под влиянием высокоразвитой поверхности контакта определенного строения и химической природы, а также температуры и давления, не подлежат сомнению. В процессах гетерогенного катализа влияние более или менее длительного контакта вызывает такие изменения в движении и расположении атомов в молекулах, которые подготовляют их к химическому акту.

Эти взгляды получили значительно большую определенность, когда стали известны реальная форма молекул и кристаллических решеток, междуатомные расстояния в них, а также энергии связей. Это позволило связать между собой взгляды органиков и физико-химиков. Наиболее разработанной является мультиплетная теория (А. А. Баландин [19]). Согласно данной теории, многие реакции протекают так, что реагирующие молекулы определенным образом налагаются на несколько атомов твердой решетки катализатора. Вследствие этого должно существовать

структурное соответствие, которое действительно и наблюдается на опыте. При этом происходят растяжение, деформация химических связей и, в пределе, их разрыв. Этот предел можно вычислить из оптических и термохимических данных об энергиях связей и отсюда находить последовательность, в которой происходит реакция молекул на катализаторах. Эти взгляды оправдываются для сотен веществ. Отсюда вытекают детальная классификация каталитических реакций, а также определенные указания для разработки теории подбора катализаторов.

С мультиплетной теорией оказались тесно связанными теории активированной адсорбции [20] и теория переходного состояния [21].

Из других теоретических представлений о катализе следует указать на взгляды Н. И. Кобозева [22] (теория ансамблей) и С. З. Рогинского [23] (теория пересыщения и электронно-химическая теория).

В качестве примера остановимся теперь на некоторых каталитических реакциях углеводородов. Для этих реакций были более подробно исследованы механизм и кинетика.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ

Начало систематического исследования этой области было положено работами Сабатье [2], С. А. Фокина [24], затем Вильштеттера [25] и Скита [26]. Наиболее важные работы по кинетике гидрогенизации принадлежат (в исторической последовательности): С. А. Фокину [24], С. В. Лебедеву [27], Вавону [28], Эрмстронгу [29], Эдкинсу [30], а также Б. А. Казанскому [31], А. В. Лозовому [32], Д. В. Сокольскому [33] и др. Гидрогенизационному катализу большое внимание уделял Н. Д. Зелинский, начиная уже с 1898 г. [34—37]. Наиболее подробно закономерности и кинетику каталитической гидрогенизации, основываясь на этом материале, разработал А. А. Баландин [38] на базе мультиплетной теории. На поверхности катализатора имеется два вида активных центров K и K', с которыми водород, гидрируемое вещество B и продукт реакции C находятся в адсорбционном равновесии. Активация водорода происходит путем расщепления его молекул на атомы на парах атомов металла ($K = 2A$). Реакция протекает по следующей схеме, причем I и II — адсорбционные стадии, а III — стадия химической каталитической реакции, протекающей через полугидрированную форму X:

$$\text{I.}\quad B + K' \overset{b'}{=} B\cdot K';\quad \mathrm{H_2} + K' \overset{h'}{=} \mathrm{H_2}K';\quad C + K' \overset{c'}{=} C\cdot K'.$$

$$\text{II.}\quad B + K \overset{b}{=} B\cdot K;\quad \mathrm{H_2} + K \overset{h}{=} \mathrm{H_2}K;\quad \mathrm{H_2}K \overset{i}{=} 2(\mathrm{H}\cdot A);\quad C + K \overset{c}{=} C\cdot K.$$

$$\text{III.}\quad BK' + \mathrm{H}\cdot A \underset{i}{\overset{q}{=}} \mathrm{X}K'A;\quad \mathrm{X}K'A + \mathrm{H}\cdot A \underset{i}{\overset{f}{=}} CK' + K.$$

Здесь b', h' и т. д. — константы адсорбционного равновесия; q, i и т. д. — константы скорости реакции. Из схемы можно вывести, что скорость гидрогенизации

$$v_h = k_h \frac{b'(B)}{1 + b'(B) + c'(C) + h'(\mathrm{H_2})} \cdot \frac{h(\mathrm{H_2})}{1 + b(B) + c(C) + h(\mathrm{H_2})}, \qquad (1)$$

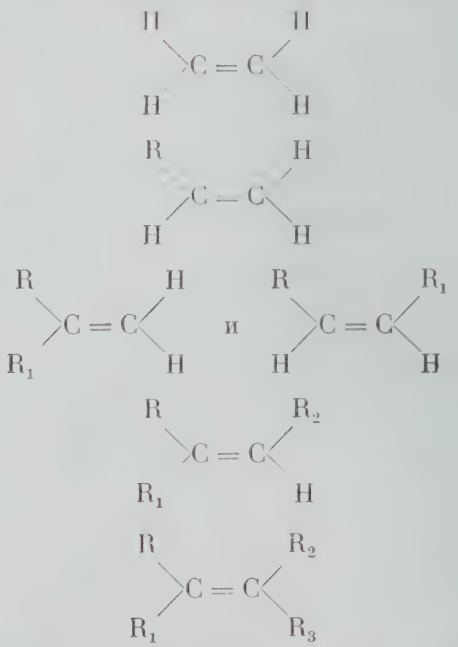
где k_h — константа. Аналогичные выражения получаются из теории для дегидрогенизации (см. дальше) и для обмена с дейтерием. Уравнение (1) в применении к гидрированию смесей впервые объяснило те сложные и

разнообразные кинетические кривые, которые были получены С. В. Лебедевым [27] и другими авторами. В числе последних следует упомянуть А. Л. Маркмана [39], недавно изучавшего скорость гидрирования смесей полярографически. Следует заметить, что на практике уравнение (1) значительно упрощается, и очень многие случаи гидрогенизации описываются вытекающим из него уравнением (2)

$$v_h = k_h \frac{b'}{b} \frac{h\,[H_2]}{b' + h'\,[H_2]}\,. \qquad (2)$$

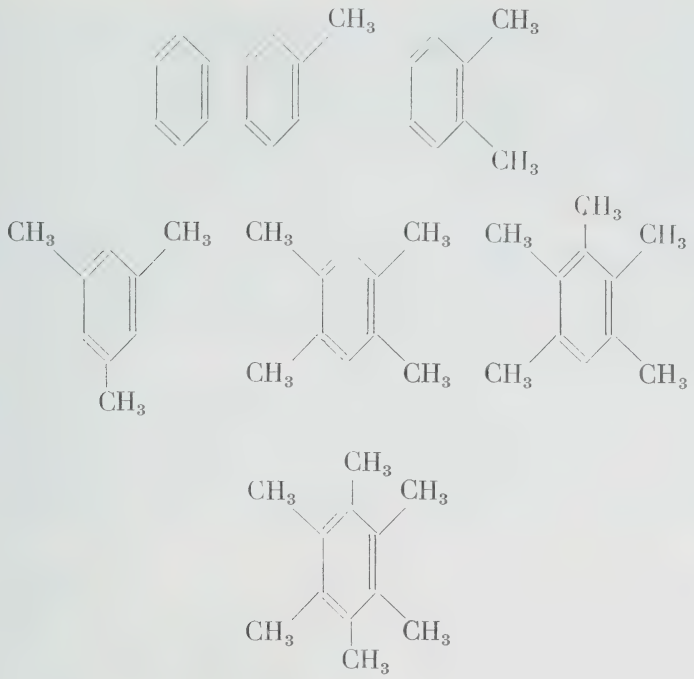
Кинетика гидрогенизационных процессов подробно рассмотрена и исследована также С. Ю. Еловичем и Г. М. Жабровой [40]; их результаты не противоречат выводам А. А. Баландина.

Было найдено, что строение гидрируемых молекул влияет на скорость гидрогенизации следующим образом. Для катализатора платины С. В. Лебедев [27] нашел, что скорость гидрогенизации олефинов падает по мере замещения атомов водорода, находящихся при атомах углерода, связанных двойной связью. Таким образом, скорость реакции падает в ряду



Однако, как нашел Б. А. Казанский [41], эта закономерность оправдывается далеко не во всех случаях. Большую роль здесь играют химическая природа и строение заместителей; в частности, правило Лебедева нарушается, если R представляют собой не алифатические, а ароматические радикалы.

При гидрогенизации ароматических углеводородов над никель-глиноземным катализатором при повышенном давлении А. В. Лозовой и М. К. Дьякова [32] нашли, что скорость гидрогенизации кольца падает по мере увеличения числа боковых цепей. Так, если взять следующий ряд:



то при переходе от одного члена ряда к следующему скорость реакции каждый раз падает приблизительно наполовину, причем гексаметилбензол уже практически не реагирует.

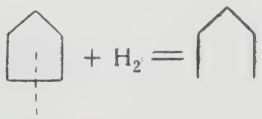
В последнее время Л. Х. Фрейдлин [42] проводит мысль, основанную на полученном им большом экспериментальном материале, что в скелетных катализаторах водород образует особую структурную форму, исчезновение которой ведет к полной дезактивации катализатора (подробнее см. [42]).

ГИДРОГЕНОЛИЗ

В отличие от гидрогенизации, при гидрогенолизе присоединение водорода происходит по простой, а не по кратной связи и поэтому сопровождается разрывом последней.

Теоретически более простым случаем является гидрогенолиз в открытых цепях органических соединений. Его рассмотрение было проведено на обширном материале А. А. Баландиным [43] для относительной скорости гидрогенолиза различных связей на никелевом катализаторе. Получены вполне определенные результаты, которые рассматриваются в другой статье настоящего сборника.

Что касается гидрогенолиза углеродных связей в циклах, то интересная реакция размыкания пятичленных углеродных циклов, например

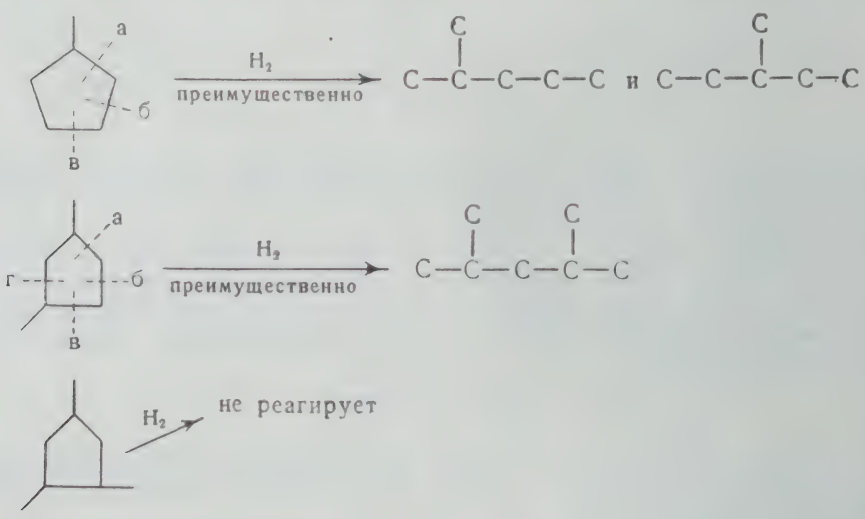


была найдена Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ [44], затем подробно экспериментально исследована Б. А. Казанским и его

сотрудниками (обзор см [45]). В результате Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и А. Ф. Платэ пришли к геометрической модели процесса. Согласно последней, все пять атомов углерода адсорбируются в междуузлиях октаэдрической грани кристаллической решетки платины с треугольным расположением атомов металла. Поэтому четыре связи С — С остаются недеформированными, а пятая связь растягивается, что облегчает ее разрыв в присутствии водорода.

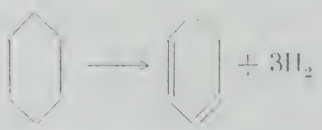
Как показали Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева [46], реакция расщепления кольца циклопентана тормозится повышенным давлением водорода. При проведении реакции под повышенным давлением температура реакции оказывается тем выше, чем выше давление. Следует думать, что в этих условиях происходит адсорбционное вытеснение водородом углеводородов циклопентанового ряда.

Скорость и место расщепления пятичленного кольца в гомологах циклопентана, как показал Б. А. Казанский с сотрудниками [45], определяется числом и расположением боковых цепей: с увеличением числа заместителей скорость реакции уменьшается, причем в наименьшей степени расщепляются связи между атомами углерода, несущими боковые цепи



ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ

Особенно подробно изучена кинетика гетерогенных процессов дегидрогенизации шестичленных циклов в ароматические, открытая Н. Д. Зелинским [47]. Самым простым случаем является дегидрогенизация циклогексана в бензол



Найдено два типа дегидрогенизации циклов [48]: плоскостной (секстетный) и реберный (дублетный), различающиеся ориентацией молекулы

по отношению к катализатору. Первый из них имеет место на металлах, обладающих гранецентрированной кубической, а также гексагональной решеткой (с междуатомными расстояниями, лежащими в пределе от 1,24 до 1,36 Å); он происходит при более низкой температуре — около 300°, причем не образует промежуточных форм — циклогексена и циклогексадиена или их производных. Типичными катализаторами являются платина или никель. Второй механизм чаще встречается для окисных катализаторов, например, для окиси хрома. Здесь наблюдаются другие условия соответствия решетки катализатора и реагирующих молекул: дегидрогенизация происходит при более высоких температурах — 450—600°, при реакции образуются и непредельные соединения; по этому механизму могут дегидрироваться не только шестичленные, но и, например, пятичленные цикланы [49], а также открытые углеводородные цепи.

Дегидрогенизация циклических углеводородов над платиной получила большое практическое значение в нефтеперерабатывающей промышленности (Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин [50]).

Практический интерес для промышленного получения синтетического каучука имеет дублетная дегидрогенизация бутана в бутилен (А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин [51], М. Я. Каган и Г. Д. Любарский [52] и др.), бутилена в бутадиен (О. К. Богданова, А. А. Баландин и др. [53]), пентана в пентен (Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева [85]), а также этилбензола в стирол, и многочисленных жирноароматических углеводородов, дающих гомологи и аналоги стирола (А. А. Баландин и Г. М. Марукян [54]), важных для промышленности СК, а также для электротехнической промышленности и для получения ионообменных смол.

Относительные скорости дегидрогенизации жирноароматических углеводородов над меднохромовым катализатором при 625° оказываются следующими [54]:

№	Исходное вещество		Образующееся вещество	Относит. выход на пропущ., %
I				
II				100
III				141
IV				159

№	Исходное вещество	Образующееся вещество	Относит. выход на пропущ., %
V			178
VI			97
VII			100
VIII			90
IX			132
X			169
XI			186 (при 600°)

№	Исходное вещество	Образующееся вещество	Относит. выход на пропущ., %
XII			Реакция, идет, выход не определялся
XIII			24
			191
XIV			100

Реакционная способность дегидрируемых углеводородов зависит от строения; при этом наблюдаются следующие закономерности:

1. Скорость дегидрогенизации и выход повышаются с удлинением боковой цепи в алкилбензоле. Пример: этилбензол — стирол (II), кумол — α-метилстирол (III); втор. бутилбензол — α-этилстирол (V) (см. схему). Вместе с тем, более длинная цепь легче разрывается; например, при дегидрогенизации втор. бутилбензола образуется также немного стирола.

2. Скорость дегидрогенизации и выход повышаются при последовательном замещении водородов в этане на ароматические заместители. Пример: этан—этилен (I), этилбензол—стирол (II), несимм. дифенилэтан—несимм. дифенилэтилен (XI).

3. Для бензолов с одним алкильным заместителем, содержащим не менее двух атомов углерода в цепи, и с двумя и даже тремя такими же заместителями скорости превращения исходных молекул при дегидрогенизации почти одинаковы. При этом в одинаковые промежутки времени из двузамещенных бензолов выделяется вдвое больше водорода, чем из однозамещенных. Примеры: этилбензол — стирол (II), о-, м- и п-диэтилбензолы — о-, м- и п-дивинилбензолы (IV—VIII), симм. триэтилбензол—симм. тривинилбензол (XIV); кумол — α-метилстирол (III), п-диизопропилбензол — п-диизопропенилбензол (IX); втор. бутилбензол — α-этилстирол (V), п-дивтор. бутилбензол — п-дивтор. бутилбензол (X). Одинако-

вость скорости дегидрогенизации гомологов бензола с несколькими одинаковыми заместителями (п. 3, см. выше) была в дальнейшем подвергнута более детальному изучению, причем оказалось, что это действительно справедливо для разных систем и при разных температурах. Следовательно, одинаковы не только скорости реакции, но и энергии активации [55]. Отсюда был сделан вывод об одинаковой плоской ориентации молекул с одновременным наложением боковых цепей на поверхность медного катализатора. Хотя против этого вывода было высказано возражение, сводящееся к тому, что скорость дегидрогенизации измерялась недалеко от равновесия [56], однако недавние опыты (Г. М. Марукян) снимают это возражение: на указанном катализаторе скорость дегидрогенизации этил- и м-диэтилбензола оказывается одинаковой даже при 13% превращения при 585°, т. е. заведомо далеко от равновесия.

Основание исследованию кинетики дегидрогенизации положено Н. Д. Зелинским [57] и развито А. А. Баландиным и его сотрудниками. Число исследованных систем в настоящее время достигает пятидесяти. Для скорости дегидрогенизации оказалось справедливым уравнение, аналогичное уравнению (1) для гидрогенизации и выводимое так же

$$v_d = k_d \frac{c'(C)}{1 + b'(B) + c'(C) + h'(H_2)} \cdot \frac{1}{1 + b(B) + c(C) + h(H_2)}. \qquad (3)$$

Обозначения здесь те же, что и выше. Вторая дробь справа передает тот факт, что рядом с активным центром, занятым дегидрируемой молекулой, имеется свободный активный центр. Вследствие высокой температуры адсорбционные коэффициенты, снабженные штрихами, становятся очень малыми, отчего вторая дробь превращается в единицу. Вследствие того, что дегидрогенизация проводится при не слишком низких давлениях, единица в знаменателе первой дроби исчезает, и мы получаем уравнение

$$v_d = k_d \frac{c'(C)}{c'(C) + b'(B) + h'(H)}. \qquad (4)$$

Опыт показывает, что на металлах адсорбционные коэффициенты дегидрогенизации углеводородов подчиняются следующим соотношениям:

$$b' \approx c', \quad h' \approx 0, \qquad (5)$$

и поэтому скорость дегидрогенизации равна

$$v_d = k_d \frac{(C)}{(C) + (B)}, \qquad (6)$$

как это впервые нашли А. А. Баландин и Н. И. Шуйкин [58]. При дегидрогенизации на окислах соотношение (6) уже не имеет места, и поэтому оказывается справедливым более общее уравнение (4). Как правило, здесь адсорбционный коэффициент для дегидрированного соединения выше, чем для гидрированного. Адсорбционные коэффициенты a подчиняются уравнению

$$a = a_0 e^{\frac{\lambda}{kT}}, \qquad (7)$$

где λ — теплота адсорбции.

Уравнение (4) широко применимо также для реакций дегидратации спиртов, как это нашли А. Х. Борк [59] и А. В. Фрост [60] и их сотрудники.

При введении в реакционную систему подогретых паров вещества D, которое не изменяется при реакции, в знаменателе равенства типа уравнения (4) появляется дополнительное слагаемое и поэтому можно изучать адсорбционное вытеснение и адсорбцию вещества D на самих активных центрах реакции, а не на общей поверхности. Такой, кинетический, метод определения адсорбционных коэффициентов разработан А. А. Баландиным [61]. Так как d представляет собой константу адсорбционного равновесия, то из d можно найти изменение теплосодержания, энтропии и свободной энергии при адсорбции на активных центрах реакции [62].

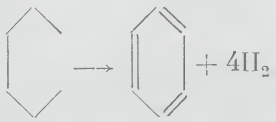
Рассмотрение фактического материала в этой области привело недавно А. А. Баландина [63] к понятию дегидрогенизации на квазиоднородных поверхностях, в которых свободная энергия адсорбции веществ аддитивно слагается из части, зависящей только от химической природы адсорбированных молекул и катализаторов, и из части, зависящей от степени ненасыщенности данного активного центра. Последняя часть зависит только от природы катализатора. Оказывается, что степень активности для адсорбции и степень активности для катализа изменяются обратно друг другу, причем имеется экспоненциальное распределение активных центров как по адсорбционной, так и по каталитической активности.

Эти новые закономерности позволяют объяснить остававшийся раньше непонятным факт, что при дегидрогенизации зависимость скорости реакции от концентраций передается уравнением (4), характерным для однородных поверхностей, тогда как в то же время опыт с несомненностью указывает на существование логарифмической зависимости [64] между константой действия и энергией активации в уравнении Аррениуса, что свидетельствует о неоднородности поверхности.

ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ

Большое значение приобрела реакция дегидроциклизации. Эта реакция была впервые найдена советскими учеными Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ [65] на платине и одновременно Б. Л. Молдавским [66], а также В. И. Каржевым [67] и их сотрудниками на окиси хрома и других окисных катализаторах.

В этой реакции парафиновые углеводороды превращаются в ароматические путем замыкания цикла и дегидрогенизации. Примером может служить превращение н. гексана в бензол

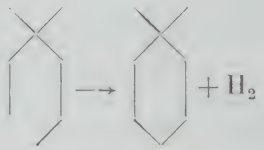


Эта реакция, наряду с другими каталитическими процессами, позволяет получать необходимые для промышленности ароматические углеводороды.

Подробное описание реакции дано в книге А. Ф. Платэ [68]. Ему же принадлежат и кинетические измерения в этой области [69].

Механизм ароматизации парафиновых углеводородов на платине, как показали исследования Б. А. Казанского и А. Л. Либермана [70], является двустадийным с промежуточным образованием гексаметиленовых углеводородов. В продуктах реакции последние не обнаруживаются, так как скорость их образования, как показали кинетические опыты, приблизительно в 100 раз меньше, чем скорость их дальнейшей дегидрогенизации.

Образование гексаметиленовых углеводородов из парафиновых в условиях ароматизации парафинов было доказано на примере 3,3-диметилгексана, который превращался в 1,1-диметилциклогексан:



Скорость превращения 1,1-диметилциклогексана в ароматические углеводороды с отщеплением и миграцией метильной группы соизмерима со скоростью его образования.

Н. И. Шуйкиным и Х. М. Миначевым [71] недавно экспериментально доказано образование метилциклогексана в превращениях н. гептана на $Ru-SiO_2$ при 460° и 20 атм. давления водорода в проточной системе.

Согласно Б. А. Казанскому и А. Л. Либерману [70], сопоставление данных по ароматизации парафинов с имеющимися данными по расщеплению пятичленного кольца в циклопентановых углеводородах на платине позволяет предположить, что ароматизирующийся на платине углеводород адсорбируется шестью атомами углерода в междуузлиях решетки платины. При этом два атома углерода оказываются сближенными на расстояние связи С—С, что и способствует их взаимодействию и образованию гексаметиленового кольца, которое может затем дегидрироваться далее.

В последнее время появились исследования по ароматизации парафиновых углеводородов под давлением, причем найдено, что существует различие в поведении хромовых и молибденовых катализаторов. Мы считаем, что существование различий здесь неудивительно, так как окись хрома и окись молибдена имеют различные кристаллические решетки.

Некоторые исследователи, далее, полагают, что различие в реакции связано с тем, что в присутствии хромовых катализаторов ароматизация парафиновых углеводородов протекает через стадию олефинов, тогда как в присутствии молибденовых катализаторов этот процесс протекает непосредственно. Исследования кинетики дегидроциклизации парафиновых углеводородов и их смесей с олефинами привели А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасову [69] к взгляду, что здесь дегидроциклизация протекает, минуя олефины.

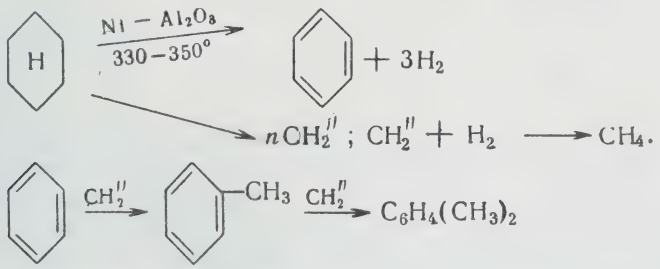
Дублетный механизм дегидроциклизации рассматривали Стейнер и Питкетли [72] и другие авторы.

РАЗЛОЖЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

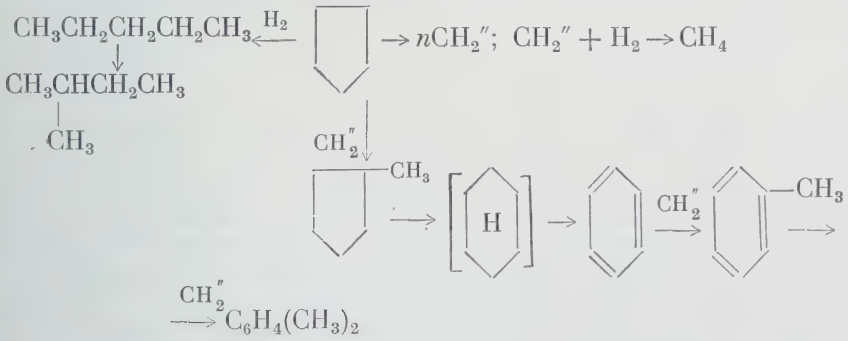
Чрезвычайно интересны процессы гетерогенного катализа разложения углеводородов. По природе катализаторов и по механизму реакции эти процессы можно разбить на две большие группы: разложение на металлах и разложение на катализаторах типа алюмосиликатов — каталитический крекинг.

Разложение на металлах. Как показано сначала Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным [73], а затем Н. И. Шуйкиным с сотрудниками [74], а также Н. Д. Зелинским и Я. Т. Эйдусом [75], на никеле и платине при разложении углеводородов образуются метиленовые радикалы, вступающие в дальнейшие превращения и могущие быть обнаруженными по продуктам реакции.

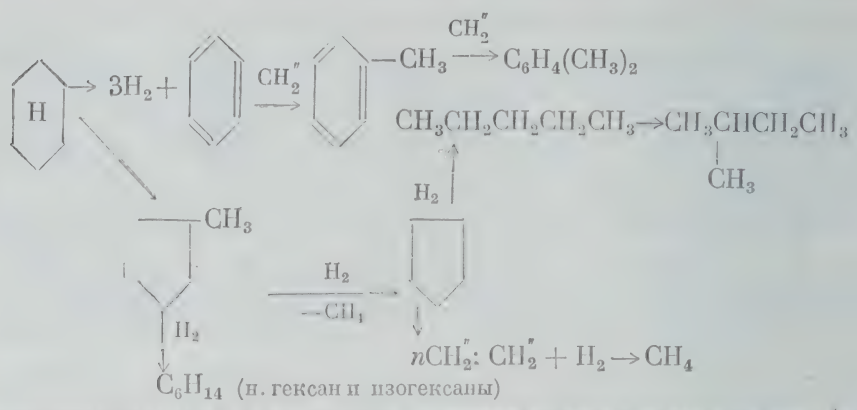
Так, Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин [73] нашли, что дегидрогенизация циклогексана на никель-глиноземном катализаторе при 330—350° под обыкновенным давлением сопровождается образованием метиленных радикалов, которые в этих условиях метилируют как исходный циклогексан, так и продукт реакции — бензол:



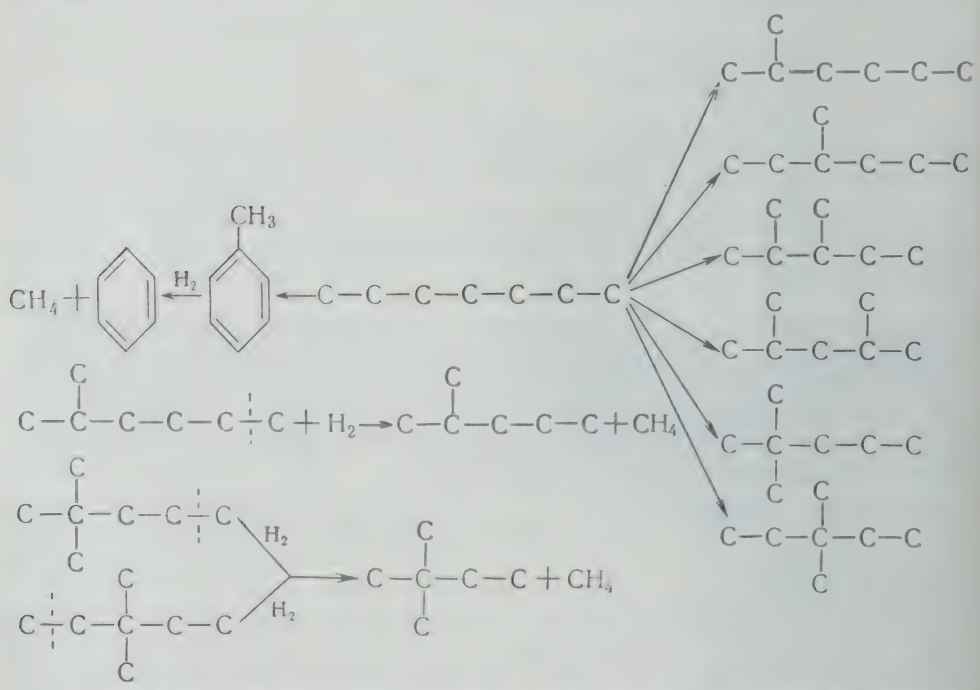
Как установлено Н. И. Шуйкиным с сотрудниками [74] на большом числе примеров, еще более глубокие превращения цикланов, а также алканов имеют место в присутствии платино-глиноземного катализатора при более высоких температурах (460°) под давлением водорода от 15 до 20 атм. в проточной системе. Например, циклопентан в этих условиях претерпевает ряд следующих превращений:



Превращения циклогексана в этих условиях, наряду с дегидрогенизацией до бензола, идут в направлении сжатия цикла в метилциклопентан и гидрогенолиза образовавшегося пятичленного цикла и связанной с ним метильной группы; они сопровождаются также алкилированием бензола возникающими при этом метиленными радикалами и изомеризацией алканов — продуктов гидрогенолиза пятичленных цикланов: В тех же условиях н. алканы состава C_6 и выше [76] подвергаются



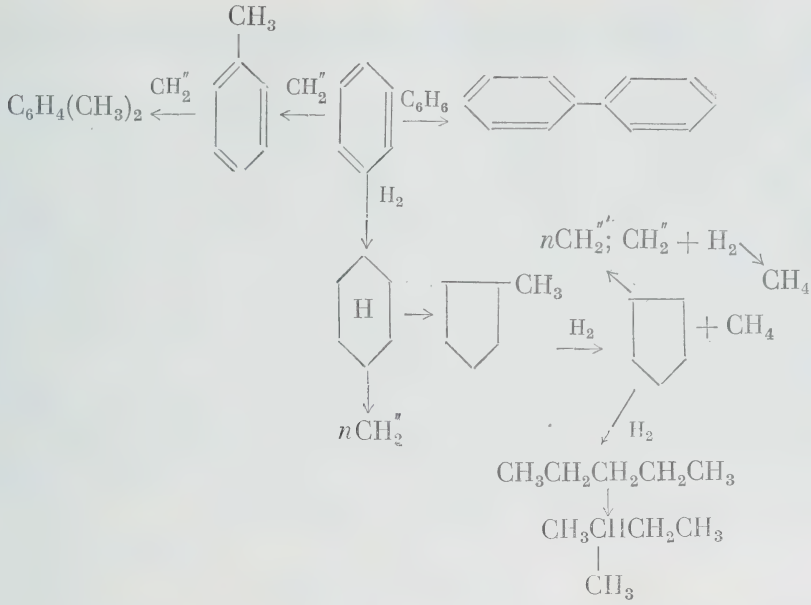
дегидроциклизации, изомеризации, метилированию и гидрогенолизу (гидрокрекингу). Например, превращения н. гептана можно представить следующей схемой:



Аналогично совершаются также превращения н. гексана и н. октана.

Исследованием контактно-каталитических превращений бензола, толуола и этилбензола на платиноглиноземном катализаторе при 460° и давлении водорода 20 атм. в проточной системе установлено [77], что в этих условиях идут реакции: а) гидрирования бензольного ядра; б) алкилирования его с образованием метилпроизводных; в) изомеризации гидрюров с сжатием шестичленного цикла в пятичленный; г) размыкания пятичленного цикла с образованием алканов; д) гидрогенолиза боковых цепей циклических углеводородов; е) изомеризации алканов; ж) метиленного распада цикланов с образованием метиленных радикалов и метана и з) дегидрогенизации бензольного ядра (образование дифенила).

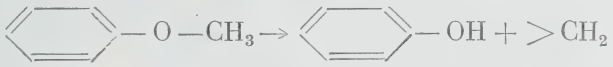
В простейшем случае, на примере бензола, эти превращения идут по схеме:



Аналогичные превращения претерпевают толуол и этилбензол с той лишь разницей, что глубина превращений этих углеводородов возрастает с увеличением их молекулярного веса.

Вероятность образования метиленовых радикалов на поверхности окиснометаллических катализаторов при еще более мягких условиях, а именно в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода (180°, обыкновенное давление), была показана Н. Д. Зелинским и Я. Т. Эйдусом [75, 78] в результате частичного метилирования бензола (в толуол), введенного в зону синтеза.

В связи со сказанным выше интересно отметить другой источник метиленовых радикалов—разложение анизола. Как нашли Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова [79], пиролиз анизола по схеме



с последующими реакциями метиленных радикалов дает начало целой гамме продуктов реакции, в числе которых установлены: окись углерода, метан, водород, бензальдегид, бензол, толуол, фенол и его гомологи. Как указывают эти авторы, такая же реакция с промежуточным образованием метиленных радикалов способна объяснить появление метилированных продуктов—всех трех изомеров крезола, ксиленолов, метиланизолов и даже гексаметилбензола—при разложении анизола над катализатором — окись алюминия в опытах Куллинэна и Чэрда [80].

Каталитический крекинг

К реакциям каталитического разложения углеводородов относится также каталитический крекинг, имеющий исключительно большое промышленное значение. Так, в США с его помощью получено в 1953 г. около 135 милл. т бензина [81]. Эта реакция относится к другому

типу — типу протонных реакций. Согласно А. В. Фросту [82], промежуточным состоянием здесь является состояние с «разрыхленными» связями.

Повидимому впервые каталитический крекинг был сознательно применен к заводскому процессу Н. Д. Зелинским с сотрудниками, когда им был предложен и разработан способ получения бензина разложением солярового масла под влиянием хлористого алюминия [83]. Таким бензином пользовалась советская авиация во время гражданской войны. В современных способах (процесс Худри) хлористый алюминий заменен алюмосиликатом. В 1915 г. Н. Д. Зелинский (еще за 20 лет до Худри), на основании своих экспериментальных наблюдений, впервые указал на каталитические свойства алюмосиликатных и синтетических окисных катализаторов при крекинге углеводородов [84]. Однако эта область обширна и требует отдельного обсуждения; ввиду недостатка места мы ее здесь рассматривать не будем, так же как и важных для промышленности вопросов каталитического синтеза углеводородных цепей из окиси углерода и водорода, получения синтетического каучука из спирта, а также каталитического окисления углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Berzelius. Jahresber. Chem., **15**, 237 (1836).
2. Сабатье. Катализ в органической химии. Пер. под ред. А. Д. Петрова. Л., 1932.
3. А. А. Баландин, Б. В. Ерофеев, К. А. Печерская, М. С. Стаханова. Журн. общ. химии, **11**, 577 (1941).
4. А. А. Баландин. Журн. физ. химии, **16**, 1064 (1940).
5. Л. К. Лепинь. Усп. химии, **9**, 673 (1940).
6. Г. К. Боресков. Тезисы докладов совещания по гетерогенному катализу. М. — Л., 1953, стр. 5.
7. E. K. Rideal. Chem. Ind., **62**, 335 (1943).
8. J. Nef. Lieb. Ann., 278, 88 (1894).
9. С. В. Лебедев. Журн. общ. химии, **3**, 698 (1933).
10. Morikawa, Benedict, H. S. Taylor. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1445, 1795 (1936).
11. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954.
12. Д. И. Менделеев. ЖРФХО, **18**, 8 (1886).
13. Н. Д. Зелинский. Доклад на IV Менделеевском съезде 1925 г. Избр. труды, т. 2, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1941, стр. 1.
14. F. Raschig. Z. angew. Chem., **19**, 1748 (1906).
15. M. Bodenstein. Lieb. Ann., **440**, 177 (1924).
16. А. А. Баландин. Усп. химии, **13**, 365 (1944).
17. Д. П. Коновалов ЖРФХО, **17**, 373, 459 (1885).
18. Н. Д. Зелинский. Доклад на юбилейном Менделеевском съезде. М., Изд-во АН СССР, 1934, стр. 1—14.
19. А. А. Баландин. ЖРФХО, **61**, 909 (1929); Журн. общ. химии, **12**, 357 (1942); **16**, 793 (1946).
20. H. S. Taylor. J. Am. Chem. Soc., **53**, 578 (1931).
21. С. Глесстон, К. И. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. под ред. А. А. Баландина и Н. Д. Соколова. ИЛ., 1948.
22. Н. И. Кобозев. Уч. зап. МГУ, **86**, 13 (1946).
23. С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М., Изд-во АН СССР, 1948.
24. С. А. Фокин. ЖРФХО, **40**, 278 (1908).
25. R. Willstätter. Ber., **45**, 147 (1912).
26. Skita, Ber., **55**, 139 (1922).
27. С. В. Лебедев. Жизнь и труды, Л., Изд-во АН СССР, 1938.
28. G. Vavon. Bull. Soc. chim. Françe, **41**, 1274 (1927).
29. E. F. Armstrong, Hilditch. Proc. Roy. Soc., London, **A108**, 115 (1925).

30. H. Adkins. Reactions of hydrogen. Madison, Wisconsin, 1938.
31. Б. А. Казанский. Гетерогенный катализ. Труды Всесоюзной конференции по катализу. М.—Л., 1949, стр. 223; Б. А. Казанский, Н. И. Попова. Уч. зап. МГУ, **51**, 69 (1951).
32. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова. Журн. общ. химии, **7**, 2964 (1937); **8**, 105 (1938); **9**, 895 (1939); **10**, 1 (1940).
33. Д. В. Сокольский. Пробл. кинетики и катализа, **6**, 157 (1949); ДАН СССР, **79**, 823 (1951); Д. В. Сокольский, А. В. Бухман. Изв. АН КазССР № 2, 64 (1948).
34. Н. Д. Зелинский. Ber., 31, 3203 (1898); Избр. труды, т. 2, Изд-во АН СССР, М.—Л, 1941, стр. 129.
35. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Ber., **58**, 1928 (1925); **62**, 2865 (1929).
36. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, № 2, 60 (1933).
37. Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев. Ber., **62**, 2589 (1929).
38. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **15**, 608, 619, 770, 781 (1945); **16**, 557 (1946).
39. А. Л. Маркман. Журн. общ. химии, **23**, 1960 (1953); **24**, 65 (1954).
40. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва. Теоретические основы гидрирования жиров. М., Изд-во АН СССР, 1948.
41. Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян. Журн. общ. химии, **9**, 1428, 2248 (1939).
42. Л. Х. Фрейдлин. Наст. сборник, стр. 562.
43. А. А. Баландин. Наст. сборник, стр. 461.
44. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. Ber., **66**, 1415 (1933).
45. Б. А. Казанский. Усп. химии, **17**, 641 (1948).
46. Б. А. Казанский, Е. М. Терентьева, М. И. Батуев. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 60, (1949).
47. Н. Д. Зелинский. ЖРФХО, **43**, 1220 (1911).
48. А. А. Баландин, И. И. Брусов. Журн. общ. химии, **7**, 18 (1937).
49. А. А. Баландин, В. С. Федоров. ДАН СССР, **30**, 21 (1941).
50. Н. И. Шуйкин. Усп. химии, **15**, 343, (1946).
51. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин, Л. Н. Павлов. ДАН СССР, **32**, 136 (1941).
52. М. Я. Каган, Г. Д. Любарский. Журн. физ. химии, **14**, 1375 (1940).
53. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова. Изв. отд. хим. наук, **5**, 497 (1946).
54. А. А. Баландин, Г. М. Марукян. ДАН СССР, **55**, 127 (1947).
55. А. А. Баландин, Г. М. Марукян. ДАН СССР, 55, 219 (1947).
56. Н. И. Шуйкин, И. И. Левицкий. Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 403 (1953).
57. Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов. Изв. АН СССР, **6**, 193 (1923).
58. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин. Журн. физ. химии, **5**, 707 (1934); Уч. зап. МГУ, **6**, 281 (1936).
59. А. Х. Борк. Журн. физ. химии, **14**, 1288 (1940).
60. Т. В. Антипина, А. В. Фрост. Усп. химии, **19**, 342 (1950).
61. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **12**, 150, 160 (1942).
62. А. А. Баландин. ДАН СССР, **63**, 33 (1948).
63. А. А. Баландин. ДАН СССР, **93**, 55, 273, 475 (1953).
64. А. А. Баландин. Журн. физ. химии, **4**, 257 (1933); Усп. химии, **4**, 1004 (1935).
65. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. Ber., 69, 1862 (1936); Журн. общ. химии, **7**, 328 (1937).
66. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер. ДАН СССР, **1**, 343 (1936).
67. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова, А. Н. Сиова. Хим. тверд. топл., **7**, 282, 559 (1936).
68. А. Ф. Платэ. Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
69. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова. Журн. общ. химии, **13**, 21, 36 (1943); **15**, 120 (1945); **22**, 765 (1952).
70. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и М. И. Батуев. ДАН СССР **61**, 67 (1948); А. Л. Либерман. Проблемы кинетики и катализа, т. 6, 245. М., Изд. АН СССР, 1949.
71. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Т. П. Юдкина. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1067, (1954).
72. R. C. Pitkethly, H. Steiner. Trans. Far. Soc., **35**, 979 (1939).
73. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, **3**, 255 (1934).

74. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова, С. С. Новиков. Изв. АН СССР, ОХН, 2, 269 (1953). Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова, Ю. П. Егоров. ДАН СССР, 95, 1211 (1954). Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин. Усп. химии, 23, 737 (1954).
75. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР, ОХН, 2, 289 (1940).
76. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова, С. С. Новиков. Изв. АН СССР, ОХН, 5, 879 (1953).
77. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова. Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1955).
78. Я. Т. Эйдус, Н. Н. Ершов. Изв. АН СССР, ОХН, 4, 709 (1953).
79. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. М. Назарова. Изв. АН СССР, ОХН, 1, 102 (1949).
80. N. M. Cullinane, S. J. Chard. J. Chem. Soc., 828 (1945).
81. Petroleum, № 5 (1953).
82. А. В. Фрост. Журн. физ. химии, 14, 1313 (1940).
83. Н. Д. Зелинский. Техн.-экон. вестн., 2, 193 (1922).
84. Н. Д. Зелинский. ЖРФХО, 47, 1807 (1915); Тр. Бакинск. отд. Русск. техн. об-ва, 29, № 4, 109 (1915).
85. Е. А. Тимофеева, С. С. Новиков, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, 92, 345 (1953).

А. А. БАЛАНДИН

О ПРИРОДЕ АКТИВНОГО СОСТОЯНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Как известно, химические связи могут диссоциировать с образованием двух атомов или двух ионов, и соответственно этому каталитические реакции могут протекать по атомному или по ионному механизму (а кроме того, по другим осложненным механизмам). Ниже мы будем заниматься первыми из этих реакций, но многие выводы будут справедливы и для вторых. Именно между этими типами, а не между гетерогенным и гомогенным катализом проходит демаркационная линия, хотя чаще всего гетерогенные каталитические реакции принадлежат к атомному, а гомогенные — к ионному типу.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СЛОИ

Скорость каталитической реакции определяется свойствами некоторого промежуточного состояния. Строение его сложное, и в настоящее время мы можем различить в нем пять слоев (рис. 1). Слои *I* и *II* относятся

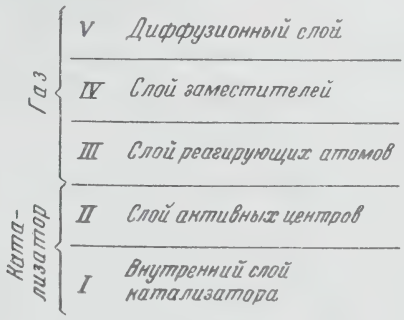


Рис. 1

к твердому катализатору, остальные слои — к газовой (или жидкой) фазе. Между слоями *II* и *III* проходит междуфазовая граница. Оказывается, что работы различных авторов относятся к разным слоям, и смысл этих работ становится более понятным, если учитывать, с каким слоем они имеют дело.

Начнем рассмотрение с верхнего, наружного, слоя *V*; это диффузионный слой, в нем происходит транспорт вещества к катализатору

и продуктов реакции от него. Кроме того, здесь происходит латеральная диффузия, т. е. движение вещества по поверхности твердого тела. Для явлений в слое *V* есть свои законы, имеющие особенно большое значение для промышленного проведения каталитических процессов. Явлениями, связанными с слоем *V*, больше всего занимались Я. Б. Зельдович [1], С. Ю. Елович [2], Д. А. Франк-Каменецкий [3], а из более ранних авторов — Нернст [4], Боденштейн [5, 6] и др.

Слои *III* и *IV* относятся к молекулам в самый момент реакции, когда последние находятся на катализаторе. Логически целесообразно рассмотреть сначала слой *III*. Он представляет собой совокупность реагирующих атомов в молекуле, среди которых происходит перераспределение связей. Такую группу мы будем называть индексной группой. Ее атомы особенно близко прилегают к катализатору, находясь с ним в контакте. Реакция (не говоря пока о катализаторе) определяется природой, числом и расположением атомов в индексной группе и природой и числом валентных связей между ними. Все реакции между различными веществами определяются именно атомами индексной группы.

Важной количественной характеристикой изолированных молекул и реакций молекул являются энергии связи в индексной группе. Их алгебраическая сумма дает тепловой эффект реакции. Как известно, тепловой эффект (вместе с энтропией) необходим для расчета химического равновесия. Наряду с этим энергии связей имеют большое значение для кинетики, как об этом подробнее будет сказано дальше.

Из авторов, занимавшихся каталитическим слоем *III*, можно в первую очередь назвать Сабатье [7], разработавшего теорию промежуточных соединений и давшего классификацию каталитических реакций по различным типам, принятую и в настоящее время. К таким типам относятся гидро- и дегидрогенизация, гидролиз, гидратация и дегидратация, окисление, кетонизация кислот, хлорирование и т. д.

Более подробная классификация, основанная на мультиплетной теории, была дана А. А. Баландиным [8]; она позволила предсказать новые реакции, из которых многие были осуществлены. К слою *III* относятся работы, начатые Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным [9] и продолженные последним [10], а также Я. Т. Эйдусом [11], доказывающие образование свободных метиленных радикалов при катализе углеводородов. Работ, касающихся слоя *III*, чрезвычайно много, и мы ограничимся лишь приведенными примерами.

Теперь вернемся назад и рассмотрим каталитический слой *IV*. Атомы молекул, входящие в слой *IV*, связаны непосредственно или через посредство других атомов химической связью с атомами индексной группы. Атомы слоя *IV* не претерпевают химических изменений при реакции — это так называемые заместители. Однако они способны сильно влиять на реагирующие атомы, и здесь, как известно, различается целый ряд влияний. Важными являются влияния, определяемые электронными смещениями. Сюда же относится и влияние формы молекул, в частности, сказывающееся в напряжениях: известное байеровское напряжение, происходящее вследствие деформации валентного угла, *F*-напряжение, *J*-напряжение, напряжение, вызывающее появление поворотных изомеров [12—14].

Эти разнообразные влияния сказываются на энергии связи, иногда внося лишь небольшую поправку, а иногда и сильно изменяя ее значение. Поэтому, вообще говоря, следует с осторожностью пользоваться средними значениями энергии связи; при строгом рассмотрении следует брать значения энергии для индивидуальных связей. Таких величин

известно пока сравнительно еще немного; среди работ, посвященных их определению, можно указать на работы Шварца [15, 16]. Поэтому для всей химии и для каталитической химии в частности особенно важно развивать работы по определению энергий индивидуальных связей.

К исследованию каталитического слоя *IV* относятся работы Н. Д. Зелинского [17], широко изучавшего влияние формы циклических молекул на катализ, С. В. Лебедева [18], показавшего, насколько разнообразны кинетические кривые, полученные им по существу только для одной или двух индексных групп — гидрогенизации олефиновой и ацетиленовой связей — в зависимости от числа, природы и строения заместителей, и далее Б. А. Казанского [19], Вавона [20], Армстронга [21], Эдкинса [22] и др.

Переходим теперь к слоям, принадлежащим катализатору. Промежуточное, переходное состояние при каталитической реакции включает не только одну или несколько реагирующих молекул, но в равной степени и катализатор. В этом отношении реагирующие молекулы и катализатор в известном смысле располагаются симметрично. Катализатор тоже имеет слой атомов, прилегающих к молекуле — слой *II* и слой атомов, их соседей, хотя непосредственно и не принимающих участия в каталитической реакции, но так или иначе влияющих на нее — слой *I*. Остановимся сначала на слое *II*.

Атомы слоя *II* входят в каталитический активный центр, причем, конечно, бывают предельные случаи, когда катализатор не требует особой активации, и тогда будет активной вся его поверхность. В случае органических катализаторов наличие такого активного центра совершенно очевидно потому, что тогда катализирует только определенная группа атомов в подчас очень сложной молекуле, другие части которой не принимают непосредственного участия в каталитической реакции. Совокупность атомов индексной группы реагирующей молекулы и атомов активного центра катализатора в момент реакции, в переходном состоянии, можно назвать каталитической функциональной группой. Очевидно, что характер каталитической реакции определяется природой, числом и расположением атомов в этой функциональной группе, а следовательно, и в активном центре, в слое *II* катализатора, причем активный центр здесь понимается в указанном выше смысле.

Слоем *II* занималось очень много исследователей, к числу которых относятся: Ленгмюр [23], показавший, что гетерогенно-каталитические реакции происходят в слое, примыкающем к катализатору, Тейлор [24, 25], который разработал основы теории активных центров, А. А. Баландин [26], который впервые стал учитывать структуру активных центров; укажем, далее, на работы Н. И. Кобозева [27] (теория ансамблей), Робертса [28], Бика [29] и др.

Первый слой является сложным. Сюда относятся как глубинные атомы решетки кристаллического катализатора, так и атомы, соседние с активным центром: атомы основного вещества катализатора разной степени непредельности, вызываемой разным положением на поверхности, разным числом соседей, и атомы добавок, образующих твердый раствор или отдельную фазу.

Все эти соседние атомы вследствие деформации оказывают влияние на активный центр и на энергии связи его с атомами катализируемых молекул. Влияние, исходящее от атомов, связанных непосредственно с атомами активного центра или через посредство других атомов катализатора, сказывается на величине энергии связи атомов активного центра катализатора с атомами индексной группы реагирующей молекулы.

Исследованиями, относящимися к каталитическому слою *I*, занимался С. З. Рогинский [30] с сотрудниками. Сюда относятся и теория пересыщения, и газовое промотирование, и исследование модификации. К более ранним работам относятся работы Митташа [31] по смешанным катализаторам. Влияния такого рода для органических гомогенных катализаторов особенно подробно исследовал Лангенбек [32], показавший, что если постепенно усложнять в определенном направлении углеводородную часть аминов, то получаются все более и более активные катализаторы декарбоксилирования.

Когда происходит адсорбция или хемосорбция веществ, отличных от реагирующего вещества, это приводит к разъединению, к прекращению контакта между слоями *II* и *III*, что представляет собой не что иное, как отравление, временное или постоянное. Очевидно, что при отравлении реагирующие молекулы оказываются далеко от поверхности катализатора, в слое *V*, и, кроме того, теряют преимущественную ориентацию к катализатору атомами индексной группы.

ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

Из всех рассмотренных выше слоев в химическом отношении наиболее важны слои *III* и *II*. Именно из тех атомов, которые входят в них, образуется активная, функциональная группа в переходном состоянии. Их мы и будем рассматривать дальше. Ниже приведен список тех теорий катализа, которые касались этого вопроса; в исторической последовательности это теории:

промежуточных соединений,
деформации,
радикалов,
понижения энергии активации,
мультиплетная теория,
активированной адсорбции,
переходного состояния, а также
новая теория Н. Н. Семенова.

Теория промежуточных соединений является наиболее ранней теорией. Еще более 100 лет назад Клеман и Дезорм [33] именно таким образом объяснили каталитическое действие окислов азота в камерном процессе. В 1852 г. русский ученый А. И. Ходнев [34] выдвинул теорию «парных соединений». Теория промежуточных соединений получила наиболее развитую химическую форму у Сабатье [7], который считал, например, что гидрирование происходит вследствие промежуточного образования гидрида никеля, дегидратация спиртов — вследствие образования алкоголята, алкилирование ароматических соединений галоидалкилами — вследствие соединения с галоидным алюминием, и т. п. Эта теория способна объяснить циклическую природу катализа, а также такое его важное свойство, как избирательность; последняя вытекает из различной химической природы промежуточных соединений в разных каталитических реакциях. Однако теория промежуточных соединений становится совершенно беспомощной для объяснения большой роли генезиса катализаторов. Ее недостатком является и то, что она считает необходимой активацию только для одного вещества, например водорода при гидрогенизации, и не рассматривает активацию второго. Другое направление в развитии этой теории — физико-химическое, куда относятся работы Бредига, Абеля и др. [31].

В последнее время к этой теории вернулся ряд ученых. Так, Райдил [35] в специальной статье указывает, что его взгляды — такие же, как у Сабатье (хотя, по существу, они сильно модернизированы). Упомянем также о взглядах Л. К. Лепинь [36] об особой химии поверхностных соединений, частью которых является и гетерогенный катализ.

Однако еще недостаточно констатировать, что реакция проходит через промежуточное соединение. Следует указать, чем должно отличаться это нестойкое соединение, чтобы оно могло проводить катализ. На этот вопрос дает принципиальный ответ деформационная теория катализа, которую высказал Д. И. Менделеев [37] и развивали Н. Д. Зелинский [17], Боденштейн [38] и др.

Крайним случаем деформации будет полное расщепление на радикалы, прикрепленные к катализатору, и такие взгляды на промежуточное состояние при катализе были высказаны Поляни [39] в 1921 г., Тейлором, Морикава и др. [40] в 1937 г. и другими учеными.

Во всех этих взглядах, как бы современники ни противопоставляли их друг другу, безусловно имеются правильные стороны. Мультиплетная теория катализа [26, 41—43] объединяет эти теории и развивает новые взгляды. В ней впервые учитываются реальные модели молекул и кристаллических решеток, известные на основании оптических и рентгеноструктурных данных, и впервые принимаются во внимание реальные энергии связей. Согласно мультиплетной теории, те атомы в молекуле, между которыми происходит реакция, притягиваются несколькими атомами катализатора, вследствие чего происходит перераспределение валентностей по определенным правилам. Подробнее она будет рассмотрена дальше. Вскоре после нее появилась очень близкая к ней теория Поляни [44].

К числу последующих теорий относится теория, которая говорит, что катализ происходит в результате активированной адсорбции (Тейлор [45]). Нужно сказать, что возможность двухточечной, активированной адсорбции сама является следствием мультиплетной теории как предельный случай или теории Поляни, как об этом пишет последний [46]. Однако следует думать (А. А. Баландин [47]), что в действительности имеется разветвление, начиная от некоторого промежуточного состояния, причем одна ветвь оканчивается катализом, а другая активированной адсорбцией. Когда значительно короче ветвь катализа, мы имеем предсорбционный катализ по терминологии С. З. Рогинского [48], когда же значительно короче ветвь активированной адсорбции, последняя представляется промежуточным состоянием катализа, например при синтезе аммиака из элементов (М. И. Темкин [49], Брунауер [50]). И тот, и другой случай согласуется с мультиплетной теорией. С активированной адсорбцией, разумеется, не следует смешивать молекулярную адсорбцию до и после катализа; как необходимая стадия последнего она тоже играет важную роль. Для измерения последней на активных центрах и для нахождения ее свободной энергии, теплоты и энтропии автором был выработан и применен на большом экспериментальном материале особый метод [51—54].

Необходимо далее остановиться на теории абсолютных скоростей реакции [55]. Эта теория, охватывающая всю область кинетики, где она является новым этапом развития, как известно, имеет две стороны: квантово-механическую и статистическую. Существует глубокая связь этой теории с мультиплетной теорией (см., например, предисловие к переводу в [55]). Модели теории абсолютных скоростей реакции для активированных комплексов гетерогенно-каталитических реакций часто

фактически совпадают с моделями мультиплетного комплекса. Совместное применение теории абсолютных скоростей реакции и мультиплетной к дегидрогенизации спиртов было сделано некоторое время назад (см. ниже).

Недавно появилась новая теория гетерогенного катализа Н. Н. Семенова, о которой тоже будет сказано ниже. В ряде докладов С. З. Рогинский высказал электронно-химическую теорию катализа, которую интересно будет обсудить отдельно.

В настоящее время вырисовываются контуры единой теории катализа, в которой каждая из отдельных теорий, перечисленных выше, находит свое место, причем центральное положение принадлежит мультиплетной теории, так как именно она способствует такому объединению.

Согласно мультиплетной теории, для того чтобы происходил катализ, между реагирующими молекулами и катализатором необходимо наличие структурного и энергетического соответствий, которые мы и рассмотрим ниже.

СТРУКТУРНОЕ СООТВЕТСТВИЕ

Как известно, химические валентные силы имеют очень малый радиус действия, поэтому в каталитической реакции, в которой действуют именно они, необходимо соприкосновение, контакт между теми атомами, которые реагируют в молекулах, и катализатором. Поэтому каталитическая реакция должна происходить в монослое на поверхности, и должна существовать определенная ориентация реагирующих веществ относительно поверхности. Оба эти факта находят экспериментальное подтверждение — первый следует из вида кинетических уравнений для реакций в присутствии посторонних веществ (А. А. Баландин [56]), второй следует из того, что скорость реакции очень мало зависит от длины цепи углеводородного радикала при дегидрогенизации и дегидратации спиртов (А. Х. Борк [57], Констебл [58]).

Существует соответствие между строением молекул и кристаллической решеткой катализатора. Это особенно наглядно видно в случае дегидрогенизации циклогексана и его производных (А. А. Баландин [26]). Шестичленное кольцо может наложиться только на кристаллические решетки определенной структуры и с определенными параметрами, что позволяет отобрать катализаторы для данной реакции на основании геометрических соображений в далеко идущем согласии с опытом. Теорией на этом основании была предсказана дегидрогенизация рением.

В табл. 1 обведены рамками металлы, являющиеся катализаторами этой реакции. Пригодны для дегидрогенизации циклогексана и обратной ей реакции — гидрогенизации бензола: никель, кобальт, родий, иридий, палладий, платина, а также рутений и осмий, и непригодны для этой цели: алюминий, золото, серебро, калий, свинец, торий, церий, лантан, кальций, стронций (решетка А1); железо, литий, цинк, натрий, барий, калий, рубидий, цезий (решетка А2), бериллий, гафний, магний, иттрий, празеодимий, эрбий (решетка А3); углерод, кремний, германий, олово (решетка А4) и т. д. Подробному исследованию подвергались твердые растворы никеля, железа, палладия, серебра и меди (Лонг, Фрезер, Отт [59], Эммет, Скау [60]), причем каждый раз, когда сплав обладал требуемой структурой, происходила реакция (кроме чистой меди, о чем см. дальше). Эта модель подтверждается также работой [61], в которой параллельным рентгенографическим и кинетическим исследованием мелкодисперсных платиновых катализаторов показана особенно

большая роль граней (111) в гидрогенизационном катализе бензола, а следовательно, и в дегидрогенизации циклогексана.

Таблица 1

Атомные радиусы (Å) и решетки металлов в связи с их свойствами как катализаторов дегидрогенизации циклогексана

Гранецентрированная кубическая решетка A1	Объемноцентрированная кубическая решетка A2	Гексагональная решетка A3	Решетка алмаза A4
Sr 2,248	Cs 2,62	Er 1,865; 1,870	Sn 1,40
Ca 1,966	Rb 2,44	Pr 1,819; 1,828	Ge 1,22
La 1,877	K 2,31	Nb 1,810; 1,828	Si 1,17
Ce 1,818	Ba 2,17	Y 1,797; 1,832	C 0,765
Th 1,795	Na 1,86	Mg 1,595; 1,643	Другие решетки
Pb 1,746	Zn 1,56	Hf 1,569; 1,600	In 1,62
Tl 1,711	Li 1,52	Cd 1,486; 1,543	Bi 1,55
Ag 1,442	U 1,49		Sc 1,51
Au 1,439	Ta 1,427	Re 1,368; 1,377	Hg 1,50
Al 1,429	Nb 1,426	Zn 1,330; 1,457	Sb 1,45
Pt 1,385	W 1,367	Os 1,335; 1,365	Te 1,43
Pd 1,372	Mo 1,360	Ru 1,322; 1,350	Mn 1,28
Ir 1,355	V 1,314	Co 1,247; 1,254	As 1,25
Rh 1,342	Cr 1,246	Ni 1,245; 1,245	Ga 1,22
Cu 1,275	β-Fe 1,239		Se 1,16
Co 1,254		Be 1,112; 1,134	
Ni 1,244			

Однако и для нециклических молекул существует оптимальное междуатомное расстояние, удовлетворяющее требованию малой деформации валентного угла у атомов углерода (А. А. Баландин и Я. Т. Эйдус [62], Райдил и Херрингтон [63]). Это также приводит к определенным требованиям при выборе катализаторов, которые были проверены на гидрогенизации соединений с открытой цепью.

Рассмотрим теперь подробнее основания мультиплетной теории. Для простоты будем сейчас проводить рассуждения для четырех атомов A, B, C и D, связанных попарно, A — B и C — D. Между этими атомами происходит химическая реакция, так что валентности в конечном счете перераспределяются, давая связи A — D и B — C. Согласно сказанному, эти атомы прилегают к поверхности катализатора. При них возможны заместители; кроме того, группы атомов A — B и C — D могут принадлежать одной и той же молекуле; однако это не меняет дальнейших рассуждений. Согласно мультиплетной теории, каталитическая реакция проходит через следующие стадии (см. рис. 2, *а*, *б*, *в*). О начальном (*а*) и конечном (*в*) состояниях молекул (которые находятся в молекулярно адсорбированном слое) было сказано выше; среднее состояние (*б*) представляет собой химически активное состояние, или мультиплетный комплекс. Связи между атомами A — B и C — D в нем ослаблены и в предельном случае разрываются под влиянием возникновения валентных

связей A — K, B — K, C — K, D — K с катализатором K, которые, однако, полностью образуются тоже только в предельном случае полного разрыва связей A — B или C — D. Таким образом, обычно здесь имеет место деформация, и лишь в предельном случае — полный разрыв связей между реагирующими атомами в молекуле. В мультиплетной теории принято данную схему кратко записывать, изображая точками центры атомов катализатора K, причем две вертикальные связи разрываются в исходных веществах и две горизонтальные связи возникают в продуктах реакции (рис. 2, *г*). Поляни позже предложил схему (рис. 2,

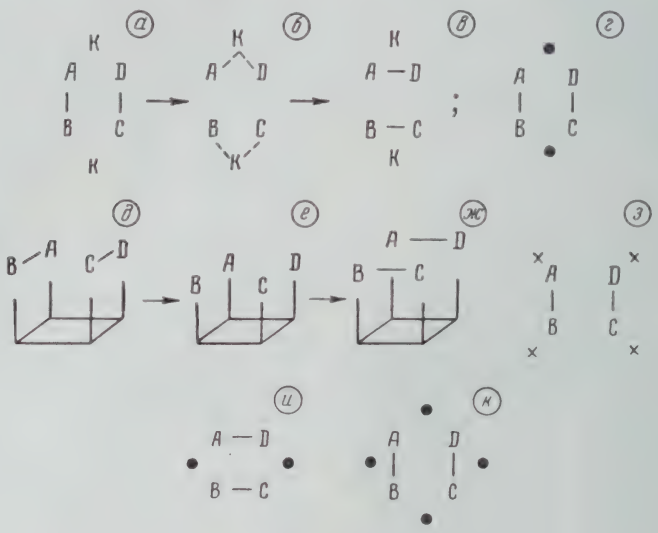


Рис. 2.

д, *е*, *ж*), почти тождественную с рассмотренной выше. В ней большее внимание уделяется физическому обоснованию процесса. Из поверхности исходят свободные валентности, молекулы AB и CD, приближаясь к ним из газа, распадаются на атомы A, B, C и D, прикрепленные к поверхности, на что почти не требуется собственной энергии активации, поскольку свободные валентности аналогичны свободным атомам, а, как известно, для реакций с последними энергии активаций малы; после этого происходит испарение продуктов реакции с перераспределенными валентностями, причем вероятность испарения в виде AD и BC или первоначальных молекул AB и CD зависит от термодинамических условий равновесия. Мы неоднократно указывали (в 1935 г. [42], в 1940 г. [47] и др.) на сходство схем мультиплетной теории и теории Поляни. Различие здесь состоит главным образом в том, что тогда как теория Поляни рассматривает полный разрыв связей, мультиплетная теория считает, что обычно разрыв не доходит до конца, а происходит деформация. Если на схему Поляни смотреть сверху, то получится схема рис. 2, *з*, где крестиками изображены концы валентных связей.

Мы здесь подходим к вопросу о том, насколько в данных схемах удовлетворяется принцип детального равновесия или микрообратимости.

Можно видеть, что принцип детального равновесия соблюдается в теории Поляни, но если подходить формально, не соблюдается для промежуточных состояний мультиплетной теории в том виде, как они

изображены в первой строке рис. 2 [64]. Для обратной реакции AD + + BC = AB + CD точки пришлось бы поставить так, как показано на рис. 2, *и*, а для этого молекулам пришлось бы сделать поворот на 90° по сравнению с их положением на рис. 2, *г*. Однако можно показать, что это противоречие кажущееся и не имеет значения для теории.

Так, все трудности подобного рода снимаются, если считать, что одновременно присутствуют не только два атома, центры которых передаются точками, расположенными по вертикали, но и два атома, центры которых изображаются точками по горизонтали (рис. 2, *к*). Таким образом, в активном центре имеются атомы, расположенные крест-накрест. На них и располагается реагирующая молекула. При этом одновременно действуют все 4 атома, и при обратной реакции система постепенно проходит через все те же состояния, что и при прямой, но только в обратном порядке. Тем самым удовлетворяется принцип детального равновесия.

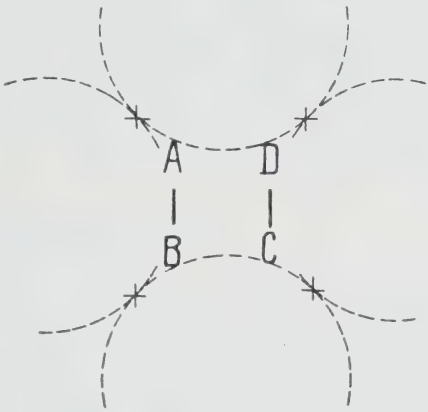


Рис. 3

Если вокруг каждой точки — центра атома катализатора — провести окружности с радиусом, равным радиусу атома катализатора, то эти окружности будут касаться друг друга (рис. 3) как раз в тех местах, где, согласно теории Поляни, исходят свободные валентности (см. рис. 2, *д*, *ж*). Активный центр можно рассматривать как кристаллизационный зародыш [26] или «точку» роста. В эти впадины поместились бы атомы катализатора при дальнейшей его кристаллизации и туда же, следует думать, должны помещаться и посторонние атомы, притягиваемые катализатором. В этом смысле можно говорить, что из этих впадин исходят свободные валентности, как это имеет место у Поляни. В этом отношении различия в моделях мультиплетной теории и теории Поляни оказываются только кажущимися. Рассматривая конкретный материал для тех реакций, где полностью имеются требуемые данные, именно для реакции гидро- и дегидрогенизации [65—69], можно показать, что высказанные здесь соображения находятся в согласии с реальными моделями. При этом нельзя думать, что когда расстояния между точками центров атомов по вертикали и по горизонтали различны, будут различны оптимальные расстояния для прямой и для обратной реакции. Весь характер реакции определяется строением промежуточного мультиплетного комплекса, и оптимальные расстояния задаются наименьшими напряжениями (в частности, наименьший деформацией валентного угла) именно в нем. Но мультиплетный комплекс рис. 2 является одним и тем же как для прямой, так и для обратной реакции, а поэтому не должно быть двух оптимальных расстояний (для реакции прямой и обратной). При внесенном здесь уточнении в понятие мультиплета все прежние обозначения мультиплетной теории сохраняются без изменений: две точки по вертикали для прямой реакции и две точки по горизонтали для обратной реакции, только следует всегда помнить, что имеется еще по две точки, которые подразумеваются. Более того, можно и вообще не писать точек, если располагать разрываемые

связи по вертикали, а возникающие по горизонтали. Такой способ написания встречается в ряде работ по мультиплетной теории [78].

Напомним, что такие активные точки необходимы только в том случае, когда образование новой химической связи между атомами в реагирующих молекулах требует активации. Когда такая связь может возникнуть и без активации соответствующим атомом катализатора, число активных точек в мультиплете уменьшается, например, вместо двухточечной может происходить одноточечная адсорбция или комплексообразование, чем осуществляется переход к гомогенным каталитическим и, далее, к некаталитическим реакциям. Об этом уже было сказано в первой работе 1929 г. [26].

При исчерпывающем варьировании атомов и связей внутри дублетного индекса получается классификация реакций [8], близкая к существовавшей ранее, но значительно более детализированная. Эта классификация предсказывает существование новых реакций; некоторые из них были нами затем осуществлены, как, например, гидрогенолиз связей N — Br в случае N-бромацетамида и O — Cl в случае хлорноватистого эфира триметилкарбинола [47].

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СООТВЕТСТВИЕ

Энергетическая сторона мультиплетной теории в основном уже существовала в 1930 г. [41], однако она менее известна, чем ее структурная сторона. Это, в частности, сказалось и в недавней статье Трепнела [70], посвященной изложению мультиплетной теории, где в общем правильно освещена структурная, но совсем неверно излагается энергетическая ее сторона (катализ якобы обязан вандерваальсовской адсорбции).

В энергетической стороне мультиплетной теории рассматриваются энергии связи, известные из термохимических и оптических данных. В табл. 2 (левая часть) приведены известные средние энергии связи из книги В. Н. Кондратьева [71]. Все энергетические величины здесь и дальше даются в ккал/моль. Левая часть табл. 2 относится к энергиям связи молекул в газе (кроме последней строки), правая часть — к молекулам на поверхности никелевого катализатора, причем данные рассчитаны по формуле

$$-E_{\mathrm{AB,\,Ni}} = Q_{\mathrm{AB}} - Q_{\mathrm{ANi}} - Q_{\mathrm{BNi}}. \qquad (1)$$

Можно видеть, что числа правой и левой сторон табл. 2 для одних и тех же атомов различаются очень сильно. В той же таблице приведены энергии связи атомов с никелем, найденные из термохимических данных, кроме значения для связи C — Ni, полученного косвенным путем [72].

Все эти значения являются средними и меняются в зависимости от заместителей (сравни выше). Чтобы продемонстрировать величину этих изменений, на той же табл. 2 внизу приведены значения энергии связи C = O в формальдегиде, в других альдегидах и далее — в кетонах. Можно видеть, что разница доходит до 10 ккал/моль. Такое же влияние заместителей должно, очевидно, наблюдаться и для связей атомов с катализатором; здесь не хватает экспериментального материала. Можно сказать только, что влияние заместителей на энергию связей в молекуле, повидимому, в значительной мере компенсируется влиянием заместителей на связь тех же атомов с катализатором, потому что, как мы увидим, оба значения фигурируют с разными знаками в уравнениях (3) и (4).

Таблица 2

Энергии связей (ккал/моль)

	В газе								На Ni						
	C	N	O	S	H	Cl	Br		C	N	O	S	H	Cl	Br
C	59							C	45						
N	49	20						N	26	—12					
O	70	61	35					O	4	—14	—83				
S	55	—	67	64				S	5	—	—35	—22			
H	87	84	110	88	103			H	27	15	—2	—8	—3		
Cl	67	38	49	66	103	58		Cl	—6	44	—76	—43	—16	—74	
Br	54	—	—	57	87	53	46	Br	—3	—	—	—36	—16	—63	—54
Ni	7	16	59	43	53	66	50								

>C=O	HCOH	142
	RCOH	149
	RCOR	152

Применение этих значений к реакциям гидрогенолиза над никелем позволяет указать последовательность разрыва различных связей и тем самым указать, какие продукты реакции должны образоваться. С точки зрения мультиплетной теории гидрогенолиз задается индексной группой

$$\begin{matrix} A & H \\ | & | \\ B & H \end{matrix} \qquad (2)$$

Здесь правая часть везде постоянная; меняется только левая часть, атомы A и B. Поэтому последовательность разрыва связей зависит от природы последних. Если связь кратная, то она сначала гидрируется до простой связи, а затем происходит гидрогенолиз простой связи, и мы приходим снова к формуле (2). В табл. 3 приведены энергии связей

Таблица 3

$$\begin{matrix} A & H & A-H \\ | & | & \\ B & H & B-H \end{matrix}$$

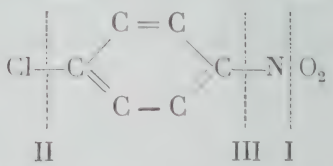
Скорость ⟶

A	C	C	C	C	C	N
|	|	|	|	|	|	|
B	C	N	O	Br	Cl	O
E	—42	—23	—1	6	9	17
Дисс.	—59	—42	—70	—54	—67	—61
B—H	87	84	110	87	103	–

А — В на Ni, причем они расположены в определенном порядке. Очень интересно, что, как показывает опыт, существует определенная последовательность в расщеплении различных связей при гидрогенолизе; в этом порядке, по возрастающей легкости разрыва, и расположены связи в табл. 3. Под более легким разрывом связи здесь понимается то, что она разрывается при более низкой температуре.

Если сравнить эту последовательность с последовательностью различных энергетических величин для этих связей, то видно следующее: последовательность по энергии связи (см. вторую строку чисел табл. 3) совсем другая — числа в ней колеблются без всякой закономерности. Так как в данной совокупности связей почти во всех случаях атом А один и тот же, а именно атом углерода, то можно сравнить данный ряд также с последовательностью энергий связи атомов В с водородом, В — Н. Это и сделано в третьей строке чисел табл. 3. Как видно, и здесь нет никакого соответствия.

Наоборот, требуемая последовательность строго соблюдается для энергии разрыва связи А — В на никеле, E (сравни правую часть табл. 2). Таким образом, оправдывается только последовательность, требуемая дублетной схемой; параллелизм между легкостью гидрогенолиза и величинами E табл. 3 является важным аргументом в пользу справедливости мультиплетной теории. Принципиальный интерес представляет здесь сравнение последовательности гидрогенолиза связей, содержащих углерод, с гидрогенолизом связей без углерода, так как тогда оба атома в одной и в другой связи А — В будут разные. Для этой цели нами и А. Н. Титовой [73] был исследован гидрогенолиз п-хлорнитробензола над никелем



Согласно теории, сначала должна разрываться связь N — O, у которой $E' = 17$, затем связь Cl — C, потому что у нее E' меньше, $E' = 9$, затем C — N, имеющая $E' = -23$, и лишь после этого C — C ($E' = -44$ ккал/моль).

Анализ продуктов реакции, проведенной при разных, все более высоких температурах, показал, что опыт целиком подтверждает предсказания теории: сначала получаются хлоранилин и вода, затем анилин и HCl, затем бензол и аммиак и, наконец, метан.

Мультиплетная теория, обосновывающая последовательность гидрогенолиза связей табл. 3, оправдывается на обширном экспериментальном материале, как это видно из табл. 4, где даны результаты расчетов, проведенных аналогично примеру с хлорнитробензолом (см. выше). В табл. 4 перечислены классы соединений, подвергавшихся гидрогенолизу (по материалу, собранному в книге Сабатье [7]), и в качестве примеров по одному соединению из каждого класса; А — теоретически ожидаемые, В — наблюденные продукты реакции. Можно видеть, что совпадение превосходное. Такое подчинение найденной закономерности наблюдалось для всех исследованных веществ, за крайне редкими исключениями. В качестве исходных веществ были взяты: нитрометан, нитроэтан, нитробензол, о- и м-нитротолуолы, альфа-нитронафталин, м-динитробензол, 1,5-динитротолуол, нитрофенолы, метилнитрит, этилнитрит, пропилнитрит, изобу-

Таблица 4

Реакции расщепления при гидрогенизации над никелем

Класс соединения	Вещество	А — ожидаемые, В — наблюдаемые продукты реакции
Амиды кислот	$CH_3—CO—NH_2$	А. 1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; H_2O; 2) $CH_3 \cdot CH_3$; NH_3; 3) CH_4 В. 1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; H_2O; 2) $CH_3 \cdot CH_3$; NH_3; 3) CH_4
Нитропарафины	$CH_3—CH_2—NO_2$	А. 1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; H_2O; 2) $CH_3 \cdot CH_3$; NH_3; 3) CH_4 В. 1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; H_2O; 2) $CH_3 \cdot CH_3$; NH_3; 3) CH_4
Нитриты	$CH_3—O—NO$	А. 1), 2) CH_3OH; NH_3; H_2O; 3) CH_4; H_2O В. 1), 2) CH_3OH; NH_3; H_2O; 3) CH_4; H_2O
Кетоксимы	$(CH_3)_2C—N—OH$	А. 1) $(CH_3)_2C{:}\ NH \rightarrow (CH_3)_2\ CH \cdot NH_2$; H_2O 2) $(CH_3)_2CH_2$; NH_3 В. 1) $(CH_3)_2C : NH \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot NH_2$; H_2O 2) $(CH_3)_2CH_2$; NH_3
Амины	$C_6H_5—CH_2—NH_2$	А. 1) $C_6H_5 \cdot CH_3$; NH_3 В. 1) $C_6H_5 \cdot CH_3$; NH_3
Ароматические спирты	$C_6H_5—CH_2—OH$	А. 1) $C_6H_5 \cdot CH_3$; H_2O В. 1) $C_6H_5 \cdot CH_3$; H_2O
Арилхлориды	$C_6H_5—Cl$	А. 1) C_6H_6; HCl; 2) CH_4 В. 1) C_6H_6; HCl; 2) CH_4
Эфиры хлорированных кислот	$CH_2Cl—CO—OR$	А. 1) $CH_3 \cdot COOR$; HCl В. 1) $CH_3 \cdot COOR$; HCl
Бромпроизводные ариламинов	$Br—C_6H_4NH_2$	А. 1) $C_6H_5 \cdot NH_2$; HBr; 2) C_6H_6; NH_3; 3) CH_4 В. 1) $C_6H_5 \cdot NH_2$; HBr; 2) C_6H_6; NH_3; 3) CH_4

тилнитрит, изоамилнитрит, ацетальдоксим, ацетоксим, метилэтилкетоксим, метилпропилкетоксим, диизопропилкетоксим, диэтилкетоксим, ацетофенонoксим, этилфенилкетоксим, бензофенонoксим, пропилфенилкетоксим, циклогексанонoксим, этилциклогексанонoксим, 3-метилциклопентанонoксим, ментанонoксим, камфороксим, ацетамид, пропиламид, этилизоцианат, этилмочевина, фенолизоцианат, анилин, толуидины, N-метиланилин, N-метилтолуидин, N-диметилтолуидин, N-этиланилин, дифениламин, бензиламин, этиламин, амиламин, синильная кислота, ацетонитрил, пропионитрил, изокапронитрил, этилиденциан, бензонитрил, п-толуилнитрил, фенилгидразин, азобензол, бензиловый спирт, фенилэтиловый спирт, бензгидрол, фенил-п-крезилкарбинол, трифенилкарбинол, п-метилфенилдиметилкарбинол, альфа-оксиметилфуран, альфа-метилфуран, бензальдегид, метилциклопентанон, дигидрокамфорон, ангидриды янтарной, фталевой, камфорной кислот, фенол, крезолы, ксиленолы, гидрохинон, резорцин, пирокатехин, хиноны, ацетофенон, п-крезилметилкетон, п-бутилацетофенон, бензилацетон, бензофенон, дезоксибензоил, дибензилкетон, симм. дифенилацетон, альфа- и β-ацетилнафталины, α-бутирилнафталин, гексагидрантрон, бензил, бензоин, фенил-1,3-бутандион-1,3, анизол, метиловые эфиры крезолов и альфа-нафтола, окись фенила, этиловый эфир, окись циклогексена, циклогексанон, метилциклогексанон, циклопентанон, ацетон, хлорбензол, дихлорбензол, перхлорбензол, хлортолуол, трихлорфенол, хлоранилин, хлорнитробензол, эфиры моно-, ди- и трихлоруксусных кислот, бромбензол, п-бромтолуол, броманилин, бромнитробензол, трибромфенол-2,4,6, эфиры монобромуксусной кислоты.

Мы видим, какое разнообразие веществ подчиняется энергетическим требованиям мультиплетной теории. Фактически это число нужно еще значительно увеличить, так как продукты гидрогенолиза исходных веществ в свою очередь подвергаются дальнейшему гидрогенолизу, причем найденная закономерность и здесь соблюдается.

Требования мультиплетной теории соблюдаются далеко не только в реакциях гидрогенолиза, но и в других исследованных реакциях. Теория дает для них следующую последовательность (табл. 5), куда для общности включены и данные выше значения для гидрогенолиза.

Таблица 5

Последовательность реакций на никелевом катализаторе, вычисленная из $E_{AB,\,K}$

C—C	C H	C—N	N C	C—C	C—C	C—O	C—C
H H	C H	H H	H N	H S	H O	H H	C H
$E' = -54$	-42	-42	-41	-32	-31	-25	-24
C H	C H	C H	N H	C H	C H	C H	N H
N H	O H	S H	Cl H	C H	Br H	Cl H	O H
$E' = -23$	-2	-1	-1	6	6	9	17

Из табл. 5 видно и это соответствует опыту, что над никелем дегидрогенизация углеводородов, $E = -54$, идет труднее, чем распад с разрывом связей C — C, $E = -42$, который проходит наравне с дегидрогенизацией аминов, например пиперидина, $E = -42$, и с реакцией диспропорционирования аминов, например анилина в дифениламин и аммиак, $E = -41$. Никель легче отравляется продуктами разложения азотсодержащих соединений, чем углеводородов, так как продукты разложения происходят из-за разрыва связей C — C, $E = -45$ и C — N, $E = -26$. Затем по степени легкости следует дегидратация спиртов, $E = -34$, далее отщепление H_2S, например, из меркаптанов с образованием олефинов, $E = -29$, затем дегидрогенизация спиртов, $E = -25$ и т. д. Аналогичные, хотя и менее обширные данные были получены для угля как катализатора [74].

Все результаты, описанные выше, получены путем применения уравнений мультиплетной теории, которая для теплоты образования промежуточного мультиплетного комплекса E' (рис. 2) дает выражение

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}), \tag{3}$$

а для его распада

$$E'' = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}). \tag{4}$$

Здесь Q — соответствующие энергии связи, а обозначения атомов видны из рис. 2, *а*, *б*, *в*.

Согласно мультиплетной теории, реакция протекает со свободными атомами катализатора; вследствие этого собственная энергия активации близка к нулю, и поэтому последняя практически не содержится в наблюденной энергии активации ε. Энергией активации должен был бы быть энергетический барьер E, но последний соответствует полному разрыву

на радикалы, а реакция так далеко не заходит (см. выше). Вследствие того, что имеет место не полный разрыв, а деформация связей, абсолютное значение ε оказывается меньше E, но близко к нему. Можно считать, что

$$\varepsilon = -\frac{3}{4}E. \qquad (5)$$

Обозначим сумму, стоящую в скобках в уравнениях (3) и (4), через q; эту величину можно условно назвать адсорбционным потенциалом катализатора по отношению к данным атомам. Если изменять значение q, например, взяв разные катализаторы K, и откладывать q по оси абсцисс,

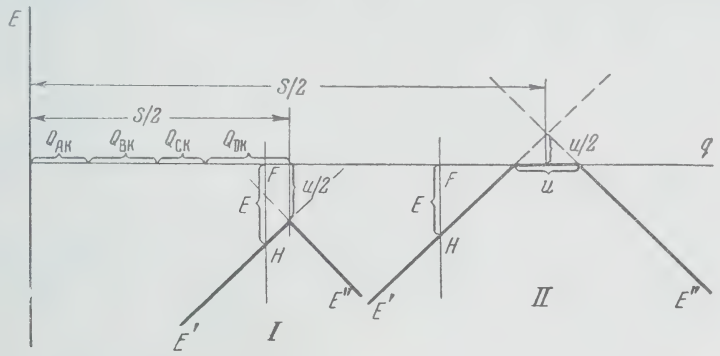


Рис. 4.

а по оси ординат откладывать E' и E'', то уравнения (3) и (4) для данной реакции, т. е. при постоянных Q_{AB}, Q_{CD}, Q_{AD}, Q_{BC} (сумму которых обозначим через s), изобразятся ломаными линиями рис. 4. Собственно говоря, это две пересекающиеся прямые, проходящие под углом $+45°$ и $-45°$ к оси абсцисс, но так как скорость реакции определяется тем энергетическим барьером, который больше, то нужно взять только нижние части этих прямых до точки их пересечения. Координаты последней, т. е. координаты вершин получающихся «вулканообразных» кривых, равны $q = \frac{s}{2}$, $E = \frac{u}{2}$ — это половина теплового эффекта всей реакции; для эндотермических реакций $E > 0$, и ломаная будет срезана осью абсцисс. Для эндотермической реакции вершина находится под осью абсцисс; имеется оптимальный адсорбционный потенциал q, отвечающий вершине вулканообразной кривой. Для экзотермических реакций этот оптимум соответственно размазан. В наличии оптимального адсорбционного потенциала для данной реакции состоит принцип энергетического соответствия [75]. Не только слишком слабое, но и слишком сильное притяжение реагирующих атомов катализатором вредно для катализа.

Теперь мы подходим к следующему существенному пункту. Те энергии связи с катализатором, которыми мы пользовались и которые приведены в табл. 1 как найденные из термохимических данных, относятся к массе твердого вещества. При пересчете энергий связи для газового состояния нужно было бы прибавить энергию сублимации. Для связи на поверхности нужно, очевидно, прибавить только какую-то часть энергии сублимации. Эта поправка в значительной мере компенсируется, однако, тем, что при образовании промежуточного комплекса принадлежащие последнему атомы активного центра катализатора уже попадут с поверхности внутрь вещества,

в следующий за поверхностью монослой. О других поправках см. [75]. Поэтому каждая связь на поверхности Q'_{AK} будет отличаться от термодинамически найденной Q_{AK} на некоторую величину λ_1, связанную с энергией сублимации, и так будет для всех четырех атомов в индексной группе:

$$\begin{aligned} Q'_{AK} &= Q_{AK} + \lambda_1 \\ Q'_{BK} &= Q_{BK} + \lambda_2 \\ &\cdots\cdots \\ \hline q' &= q + \lambda \end{aligned} \qquad (6)$$

Сублимационный член λ может быть различным для разных приготовлений катализатора одного и того же химического состава и отражает влияние

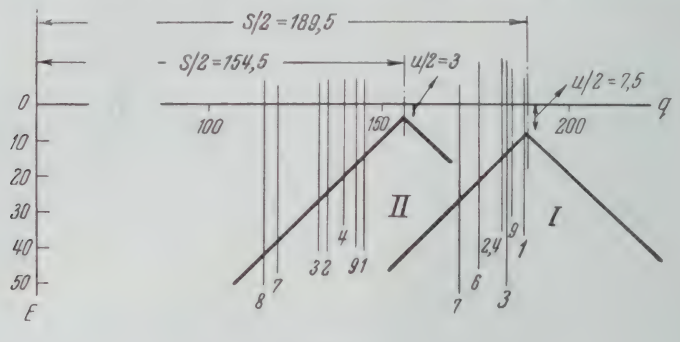


Рис. 5.
I — дегидрогенизация изопропилового спирта; *II* — дегидратация
Цифры — номера катализаторов

генезиса катализатора. Повидимому, для него справедлива теория пересыщения С. З. Рогинского. Спор между последним и Г. К. Боресковым [76], считающим, что при одинаковой величине поверхности важна только химическая природа катализатора, сводится к сравнительной оценке величин q и λ. Несомненно, на самом деле соотношение q и λ может быть различным в разных случаях, и требует экспериментального исследования.

Примером экспериментального исследования влияния генезиса с позиций настоящей теории является работа автора и А. И. Кукиной [77]. Разными способами готовились катализаторы из окиси хрома и на них определялись E для дегидрогенизации (*I*) и для дегидратации (*II*) изопропилового спирта. Результаты изображены на рис. 5, в котором, таким образом, построение рис. 4 наполняется конкретным содержанием. Можно видеть, что генезис сильно влияет на энергию активации.

ВОПРОСЫ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ

Очень важно, что мультиплетная теория дает путь к решению задачи о сознательном подборе катализаторов для данной реакции.

Рассмотрим, каким условиям должен по мультиплетной теории удовлетворять активный специфичный катализатор. Для того чтобы он был активным, нужно, чтобы вертикальная секущая проходила по возможности ближе к максимуму. Так как для данной реакции величины Q_{AB}, Q_{CD}, Q_{AD}, Q_{BC} заданы, то нужно менять величины энергии связи с катализатором Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK} так, чтобы сумма последних равнялась определенной величине, $u/2$ (см. рис. 4). Для такой вариации имеется несколько путей. Во-первых,

можно изменять химическую природу катализатора К; от этого Q_{AK} могут сильно меняться; так, Ca — O = 102, Fe — O = 62, Cu — O = 47, Pd—O=37. Во-вторых, поскольку в активный центр входит несколько атомов катализатора, можно взять смешанный катализатор, в котором активный центр состоит из разных атомов (например, на границе твердых фаз), и варьировать атомы в активном центре. Первыми двумя способами меняется часть величины Q_{AK}, обязанная слою *II* (см. выше). Далее можно менять часть, обязанную слою *I*, а именно часть,—зависящую от окружения активного центра. Поэтому, в-третьих, изменением условий приготовления можно изменять число соседних атомов катализатора (углы, ребра, грани) и их расположение (дислокации), не меняя при этом их химической природы. В-четвертых, можно изменять и химическую природу соседних или близких атомов, что достигается введением примесей. Все эти воздействия до сих пор производились от случая к случаю эмпирически, вслепую. Требуется большая систематическая работа, на основе указанных принципов, для того чтобы накопить требуемый материал и затем сознательно распоряжаться им при подборе катализаторов.

При этом очень обещающим представляется кинетический метод [75] определения энергий связи реагирующих атомов с катализатором. Его принцип состоит в том, что экспериментально определяют ε для реакций с разными индексными группами, но состоящими из тех же атомов. Отсюда по уравнениям типа уравнения (3) можно найти искомые Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK}. Так, автором и А. А. Толстопятовой [78] с этой целью были исследованы дегидрогенизация метилциклогексана, дегидрогенизация изопропилового спирта и дегидратация изопропилового спирта с индексами

$$\begin{array}{cccccc} C-C & & C-O & & C-C & \\ | & | & | & | & | & | \\ H & H & H & H & H & O \end{array} \qquad (7)$$

над окисью хрома определенного способа приготовления (осаждением содой из нитрата хрома). В результате получены следующие средние значения энергий связи:

$$Q_{H-Cr} = 56;\ Q_{C-Cr} = 6;\ Q_{O-Cr} = 70.$$

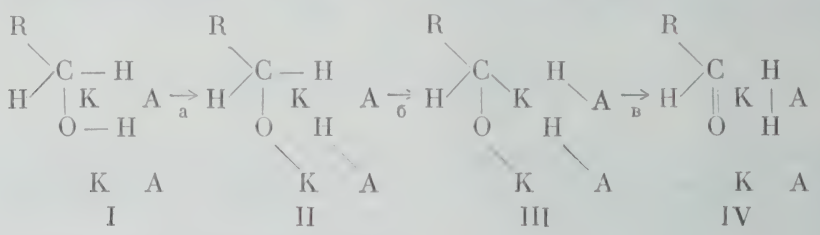
Отклонения от среднего очень невелики. Эти числа замечательны в нескольких отношениях. Значение Q_{O-Cr} оказывается близким к термохимическому значению $Q_{O-Cr} = 79$ (для остальных величин термохимических данных еще нет). Значения для Q_{H-Cr} и Q_{C-Cr} довольно близки к величинам $Q_{H-Ni} = 53$ и $Q_{C-Ni} = 7$, найденным совсем отличным путем (см. табл. 2). Все это говорит об их реальности. Аналогичными данными мы в настоящее время располагаем и для других катализаторов. Сравнение с данными рис. 5 показывает, что указанным методом можно исследовать также влияние генезиса катализатора на энергии связи. Описанный путь определения энергий связи с катализатором представляется очень перспективным для развития учения о подборе катализаторов.

Согласно мультиплетной теории при подборе катализаторов нужно, чтобы удовлетворялись и энергетическое, и структурное соответствия. Поэтому выполнение одного из них недостаточно. Ярким примером иллюстрации этого положения является результат, полученный А. А. Толстопятовой [79] в работе, посвященной сравнению каталитических свойств ThO_2 и CaF_2. Эти соединения обладают одинаковыми кристаллическими решетками с почти тождественными параметрами. Окись тория является классическим катализатором дегидратации. Фтористый кальций, как

оказалось, тоже обладает каталитическими свойствами, но значительно более слабыми, причем дегидрирующая способность фтористого кальция развита сильнее, чем дегидратирующая. Таким образом, одинаковая структура еще недостаточна для одинакового каталитического действия; здесь следует принимать во внимание и энергетические факторы, передающие влияние химической природы вещества.

Другим интересным примером является медь. Хотя металлическая медь и кристаллизуется в такой же решетке A1, как, например, платина или никель, причем атомный радиус (1,275 Å) у нее лежит между соответствующими значениями для платины (1,385 Å) и для никеля (1,244 Å), однако в отличие от них чистая медь не является катализатором дегидрогенизации циклогексана или гидрогенизации бензола [61]. Этот факт иногда считался противоречащим мультиплетной теории. Между тем это не так; здесь забывают об энергетической стороне: в отличие от никеля и платины медь, как известно, не образует карбидов указанного выше типа, а это значит, что Q_{C-Cu} очень мало. Между тем, чтобы происходила дегидрогенизация, недостаточно еще сродства водорода к катализатору (по Сабатье). Нужно, чтобы притягивались еще и углеродные атомы в индексной группе, а этого как раз и нет в случае меди, почему она здесь и не является катализатором.

Очень важно, что внутри индекса тоже имеется последовательность стадий. Так, при дегидрогенизации спиртов второй индекс в (7) передает следующий ряд процессов, к которым может быть применена теория абсолютных скоростей реакций (А. А. Баландин [80]).



(8)

или то же самое в краткой записи

$$
\begin{aligned}
&\text{а)}\ R\ CH_2OH + K_2A_2 = R\ CH_2OK + HA + KA;\\
&\text{б)}\ R\ CH_2OK + KA = R\,HCKOK + HA;\\
&\text{в)}\ R\,HCKOK + 2HA = R\,HCO + H_2 + K_2A_2.
\end{aligned}
\tag{9}
$$

Здесь K — валентность поверхности первого рода, а A — второго. На рис. 6 изображен профиль потенциальной поверхности вдоль координаты реакции r, задаваемый схемой (8), с той же нумерацией состояний и стадий. Здесь уровни энергии системы E даны в масштабе; высоты барьеров рассчитаны по табл. 1. Действительно, с катализатором реагирует сначала связь O — H ($E' = 2$), а потом C — H ($E' = -27$); распад мультиплетного комплекса — процесс экзотермический ($E'' = -8$). Разность уровней $IV - I$ дает теплоту дегидрогенизации ($u = -15$). Собственные энергии активации (активационные горбы, рис. 6 *а*, *б*, *в*,) малы, так как действуют свободные валентности (см. выше). Согласно теории абсолютных скоростей реакций, энергия активации соответствует разности ($E = -25$) между уровнем энергии исходных молекул и максимумом *б* (или фактически *III*). Пунктирная линия на рис. 6 показывает действительный путь реакции при учете неполного разрыва связей, вследствие чего $\varepsilon = -\frac{3}{4}E$.

В порядке уточнения схем (8) и (9) для состояния *II* (перед максимальным барьером) построим стереохимическую модель (рис. 7 — вид сверху и рис. 8 — вид сбоку). Здесь радикал $R = C_3H_7$ обращен вверх, а атомы катализатора никеля входят в октаэдрическую грань решетки A1. Если заштрихованный атом другой, валентности K и A будут различны.

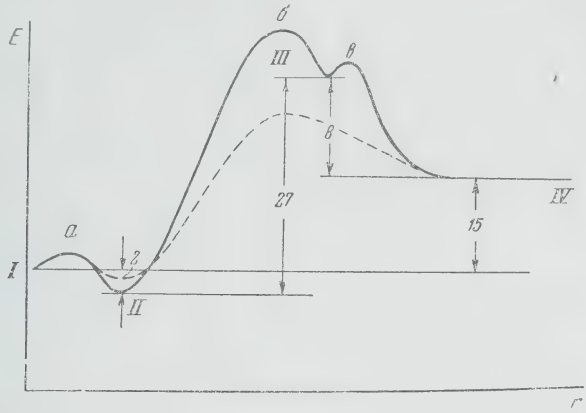


Рис. 6

На рис. 7 и 8 атом H уже оторвался от кислорода спирта и прикрепился к валентности катализатора A. Активированный комплекс отличается от состояния *II* тем, что второй атом H в результате колебания вдоль

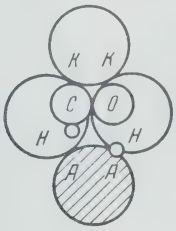


Рис. 7

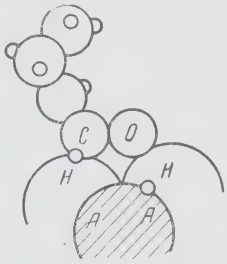


Рис. 8

связи C — H находится на пути к A — месту своего прикрепления на катализаторе. Это движение соответствует движению вдоль координаты реакции и из всех стадий сопровождается наибольшей затратой энергии (ср. рис. 6,*б*).

Применением к этой модели, основанной на мультиплетной теории, методов теории абсолютных скоростей реакции нами было найдено выражение для константы скорости дегидрогенизации

$$k_d = \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq}}{f_a} e^{-(\Delta H^0_{\neq} - \Delta H^0_a)/RT}, \tag{10}$$

где

$$\frac{f_{\neq}}{f_a} = \frac{\prod\limits_3 \left(2\pi kT \frac{I^{1/2}_{\neq}}{\theta^{1/2}_{\neq}} \Big/ h\right) \prod\limits_3 \left(2\pi kT \frac{m^{1/2}_{\neq}}{\varkappa^{1/2}_{\neq}} \Big/ h\right) f^{3n-7}_{i\neq}}{\prod\limits_3 \left(2\pi kT \frac{I^{1/2}_a}{\theta^{1/2}} \Big/ h\right) \prod\limits_3 \left(2\pi kT \frac{m^{1/2}}{\varkappa^{1/2}} \Big/ h\right) f^{3n-7}_{ia}} = \text{const}. \tag{11}$$

Этот результат в согласии с опытом показывает, что скорость дегидрогенизации всех первичных спиртов одинакова.

Здесь T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; $\Delta H^0_{\neq} - \Delta H^0_{a}$ — наблюдаемая энергия активации; f — суммы состояний, причем f_i — для внутренних степеней свободы; I — момент инерции молекулы; m — ее масса; $\varkappa$ — коэффициент упругости; θ — коэффициент упругости при кручении, а величины со значками $\neq$ и а относятся, соответственно, к активированному комплексу и к адсорбированному состоянию одинаковой ориентации.

Аналогично, но в обратном направлении должен проходить процесс гидрирования кетонов, альдегидов, а также олефинов.

Проведенное детальное рассмотрение дегидрогенизации спиртов имеет то значение, что оно дает пример конкретного применения принципов мультиплетной теории (см. рис. 3), связано с теорией абсолютных скоростей реакции, смыкается с обширной областью кинетики гидрогенизации с ее двумя родами поверхности [65—69], принимает во внимание наличие полугидрированной формы [состояние II схемы (8)], дает модель, согласную с принципом детального равновесия.

Особенно важно то, что здесь связываются между собой две большие экспериментальные области, до сих пор разделенные: 1) стадийные реакции внутри индексной группы (см. выше) и 2) многочисленные выводы (см. табл. 3 и 4) из уравнения (3), в которое все энергетические величины входят вместе без разделения на стадии. Объяснение последнего обстоятельства дается применением теории абсолютных скоростей реакции и состоит в том, что энергетические барьеры до максимума алгебраически складываются, как это показано на рис. 6.

О ТЕОРИИ Н. Н. СЕМЕНОВА

Недавно появилась новая теория гетерогенного катализа, защищаемая Н. Н. Семеновым [81, 82]. Интересно выяснить ее взаимоотношения с мультиплетной теорией.

Согласно Н. Н. Семенову, на поверхности гетерогенного катализатора в результате поглощения в данном месте энергии размыкаются химические связи и возникают свободные валентности V. Этот процесс — статистический и обратимый, поэтому существует определенное равновесие

$$V_2 = V + V. \tag{12}$$

Аналогию во влиянии примесей на каталитическую активность и на электропроводность полупроводников, теоретически найденную Ф. Ф. Волькенштейном [83], теория Н. Н. Семенова объясняет с точки зрения облегчения образования свободных валентностей.

Образовавшиеся валентности, по Н. Н. Семенову, играют роль свободных радикалов. Молекула из газа, столкнувшись с такой свободной валентностью, распадается на два радикала, из которых один связывается с ней, а другой оказывается свободным. Если он слабо связан с поверхностью, то он уходит в газовую фазу, индуцируя там цепную реакцию. Если свободный радикал не может удалиться с поверхности, то он на ней остается и там инициирует цепи с другими адсорбированными молекулами, в результате чего и образуются наблюдаемые продукты реакции.

К положительным сторонам новой теории относится следующее. В ней производятся энергетические расчеты с использованием энергий связи,

причем учитывается влияние заместителей. Теория дает физическое обоснование возникновению свободных валентностей и появлению активного состояния реагирующих веществ на поверхности катализатора. Теория вводит понятие о равновесии раскрытия валентности и об энергии, необходимой для этого. Теория дает атомную модельную интерпретацию аналогии с электропроводностью. Она связывает выход радикалов в объем и объемные цепные реакции с поверхностными реакциями. Теория дает возможность в пределе переходить к свободным метиленным радикалам на поверхности, обнаруженным Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным. Наблюдаемая энергия активации оказывается меньше энергетического барьера, причем коэффициент тоже равен $^3/_4$. Теория позволяет также пренебречь собственной энергией активации. В результате, согласно этой теории, реагирующая молекула (по стадиям) прикрепляется к двум частям катализатора.

Все эти представления либо уже частично использовались в мультиплетной теории, либо без особых изменений могут войти в нее, тем самым обогащая ее содержание.

Из недостатков новой теории Н. Н. Семенова отметим следующие. В ней не строится атомных моделей. Согласно этой теории, растяжение валентных связей всегда заходит слишком далеко, до их полного разрыва с образованием радикалов. Последнее в мультиплетной теории является предельным случаем и происходит не всегда, а у Н. Н. Семенова, наоборот, представляется основным путем протекания реакций гетерогенного катализа. Далее, чтобы развивалась цепная реакция на поверхности, радикалы должны обладать слабой связью с поверхностью и значительной подвижностью на ней, что встречается довольно редко. Таким особым случаем является, повидимому, метиленный радикал CH_2. Благодаря сравнительной устойчивости он представляет собой уже почти насыщенную молекулу, слабо связанную с поверхностью и поэтому подвижную, и для него действительно известны многочисленные реакции на поверхности никеля, кобальта и платины [10].

Для экспериментального доказательства новой теории Н. Н. Семенова, очевидно, следует произвести поиски цепных процессов на поверхности и, кроме того, доказать, что это — наиболее часто встречающиеся случаи среди известных гетерогенно-каталитических реакций.

В общем нужно сказать, что разногласия между мультиплетной теорией и новой теорией Н. Н. Семенова в основном касаются не принципов, а их применений, причем критерием правильности последних должен явиться опыт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В активном промежуточном каталитическом комплексе следует различать несколько слоев: диффузионный слой, слой заместителей в молекулах, слой реагирующих атомов, активный центр, окружение последнего.

Различные конкурирующие между собой взгляды на катализ чаще всего относятся к разным слоям или к разным сторонам катализа и могут быть объединены.

Для катализа необходимо соблюдение структурного и энергетического соответствий. При рассмотрении структурного соответствия дается сводка основных фактов, доказывающих его существование, рассматривается условие, при котором мультиплетная теория согласуется с принципом детального равновесия. При рассмотрении энергетического соответствия дается обобщающий обзор предыдущих работ, а также

приводятся новые экспериментальные факты в связи с теорией подбора катализаторов.

В конце статьи рассматриваются новая теория катализа Н. Н. Семенова и ее отношение к мультиплетной теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. Журн. физ. химии, **13**, 163 (1939).
2. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва. Журн. физ. химии, **19**, 239 (1945).
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
4. Nernst. Z. phys. Chem., **47**, 52 (1904).
5. Bodenstein. Z. phys. Chem., **29**, 665 (1899).
6. Bodenstein, Fink. Z. phys. Chem., **60**, 1 (1907).
7. Сабатье. Катализ в органической химии. Л., Госхимтехиздат, 1932.
8. А. А. Баландин. Журн. физ. химии, **5**, 679 (1934).
9. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, **3**, 255 (1934).
10. Лит. см. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин. Наст. сборник, стр. 441.
11. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР, ОХН № 2, 289 (1940).
12. Oberberger. J. Am. Chem. Soc., **75**, 2078 (1953).
13. Brown. J. Am. Chem. Soc., **73**, 212 (1951).
14. Taft. J. Am. Chem. Soc., **75**, 4534 (1953).
15. Szwarc. Chem. Rev., **47**, 75 (1950).
16. Schon, Szwarc. Proc. Roy. Soc. London, **A209**, 110 (1950).
17. Н. Д. Зелинский. Изб. труды, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1941.
18. С. В. Лебедев. Жизнь и труды. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1938.
19. Б. А. Казанский. Усп. химии, **17**, вып. 6, 641 (1948).
20. Vavon. Bull. Soc. chim. France, **41**, 127 (1927).
21. Armstrong, Hilditch. Proc. Roy. Soc. London, **A100**, 240 (1921).
22. Adkins. Reactions of hydrogen with organic compounds. Madison, Wisc., 1938.
23. Ленгмюр. Новые идеи в химии, 8, 38 (1924).
24. Taylor. J. Phys. Chem., **30**, 145 (1926).
25. Taylor. Disc. Far. Soc., 8, 9 (1950).
26. А. А. Баландин. ЖРХО, **61**, 909 (1929).
27. Н. И. Кобозев. Уч. зап. МГУ **86**, № 1, 13 (1946).
28. Roberts. Some problems in adsorption. L., 1939.
29. Beeck. Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945).
30. С. З. Рогинский. Журн. прикл. химии, **17**, 1, 19 (1944).
31. Г. М. Шваб. Катализ с точки зрения химической кинетики. Л., Госхимтехиздат, 1934.
32. Langenbeck. Org. Katalysatoren U. s. w., B., 1935; Chem. Techn., **5**, 57 (1953).
33. Clement, Désormes. Ann. chim., **59**, 329 (1806).
34. А. И. Ходнев. Журн. мин. нар. просв., **75**, № 8, 102 (1852).
35. Rideal. Chem. Ind., **62**, 335 (1943).
36. Л. К. Лепинь. Усп. химии, **9**, 673 (1940).
37. Д. И. Менделеев. ЖРФХО, **18**, 6 (1886).
38. Bodenstein. Ann. Chem., **440**, 177 (1924).
39. Polanyi. Z. Elektrochem., **27**, 142 (1921).
40. Morikawa, Benedict, Taylor. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1445, 1795 (1936).
41. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **62**, 703 (1930).
42. А. А. Баландин. Усп. химии, **4**, 1004 (1935).
43. А. А. Баландин. Юбилейный сборн. XXX лет Великой Октябрьской социалистической революции, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 637.
44. Polanyi. Z. Elektrochem., **35**, 561 (1930).
45. Taylor. J. Am. Chem. Soc., **53**, 578 (1931) и следующие.
46. Polanyi. J. Soc. Chem. Ind., **54**, 123 (1935).
47. А. А. Баландин. Журн. физ. химии, **14**, 1160 (1940).
48. С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М., Изд-во АН СССР, 1948.
49. М. И. Темкин, В. Пыжов. Журн. физ. химии, **13**, 851 (1939).
50. Brunauer, Emmett. J. Am. Chem. Soc., **62**, 1732 (1940).
51. А. А. Баландин. ДАН СССР, **63**, 33 (1948).
52. А. А. Баландин. ДАН СССР, **93**, 55 (1953).
53. А. А. Баландин. ДАН СССР, **93**, 273 (1953).

54. А. А. Баландин. ДАН СССР, 93, 475 (1953).
55. Глесстон, Лейдлер, Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948.
56. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **12**, 150, 160 (1942).
57. А. Х. Борк. Журн. физ. химии, **14**, 1288 (1940).
58. Constable. Proc. Roy. Soc. London, **A108**, 355 (1925).
59. Long, Frazer, Ott. J. Am. Chem. Soc., **56**, 1101 (1934).
60. Emmett, Skau. J. Am. Chem. Soc., **65**, 1029 (1945).
61. А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев. ДАН СССР, **67**, 287 (1948).
62. А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус. ДАН СССР, **49**, 655 (1945).
63. Herrington, Rideal. Proc. Roy. Soc. London, **A190**, 289, 309 (1947).
64. В. А. Ройтер. Укр. хим. журн., **19**, 117 (1953).
65. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **15**, 608 (1945).
66. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **15**, 619 (1945).
67. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **15**, 770 (1945).
68. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **15**, 781 (1945).
69. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **16**, 557 (1946).
70. Trapnell. Adv. in Catalysis, **3**, 1 (1951).
71. В. Н. Кондратьев. Строение атомов и молекул. М., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 301—305.
72. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **12**, 337 (1942).
73. А. А. Баландин, А. Н. Титова. Уч. зап. МГУ, **2**, 229 (1934).
74. А. А. Баландин, В. В. Патрикеев. Журн. общ. химии, **11**, 22 (1941).
75. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **16**, 793 (1946).
76. Г. К. Боресков. Проблемы кинетики и катализа, вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 404.
77. А. А. Баландин, А. И. Кукина. ДАН СССР, **64**, 65 (1949).
78. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова. ДАН СССР, **94**, 49 (1954).
79. А. А. Толстопятова. Вестн. Моск. унив., № 3, 49 (1951).
80. А. А. Баландин. ДАН СССР, **63**, 535 (1948).
81. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, **277**, М., 1954.
82. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов. Наст. сборник, стр. 423.
83. Ф. Ф. Волькенштейн. Журн. физ. химии, **23**, 917 (1949).

М. И. ТЕМКИН

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ АДСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Основной принцип каталитического действия является общим для гомогенного и гетерогенного катализа. Каталитический эффект достигается за счет замены трудно осуществимого акта реакции несколькими стадиями, включающими промежуточное химическое взаимодействие с катализатором, которые открывают более легкий обходной путь для достижения того же конечного результата.

Хорошей иллюстрацией этого положения может служить реакция между окисью углерода и водяным паром, так называемая конверсия окиси углерода, или реакция водяного газа:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2. \qquad (1)$$

Эта реакция широко применяется в технике для получения водорода; при этом катализатором служит магнетит Fe_3O_4 (со стабилизирующими добавками).

Гомогенная реакция (1) идет с измеримой скоростью при 800—1100° по цепному механизму, включающему образование атомов H и радикалов OH [1]. Бимолекулярная реакция, отвечающая уравнению (1) не наблюдается и, следовательно, более медленна, чем цепная реакция. Отсюда можно заключить, что энергия активации бимолекулярной реакции (1) должна быть больше 50 ккал.

На катализаторе Fe_3O_4 реакция (1) протекает быстро при 400—500°. Исследование ее кинетики [2] показало, что реакция складывается из следующих стадий:

$$[K]\,O + CO = [K] + CO_2, \qquad (2)$$

$$[K] + H_2O = [K]\,O + H_2. \qquad (3)$$

Здесь [K] обозначает место на поверхности катализатора, способное удерживать атом O химическими силами.

Катализатор как бы ссужает свой поверхностный кислород. Молекула CO, ударяясь об атом кислорода на поверхности катализатора, отрывает его с образованием молекулы CO_2, затем, при ударе молекулы H_2O о свободное от кислорода место поверхности, от H_2O отрывается атом O, удерживаемый поверхностью, и образуется молекула H_2. Чередование этих процессов приводит к осуществлению реакции (1).

Кинетические данные показывают, что стадия (2) лимитирует скорость реакции (1), а стадия (3) протекает сравнительно быстро как слева направо, так и справа налево.

На основании этого описанный механизм реакции (1) может быть проверен путем сравнения скорости реакции (1) со скоростью изотопного обмена

$$CO^{18} + CO_2 = CO + COO^{18}. \qquad (4)$$

Действительно, процессы

$$[K]O + CO^{18} = [K] + COO^{18} \qquad (5)$$

и

$$[K] + CO_2 = [K]O + CO \qquad (6)$$

в сумме дают реакцию (4); каждый из них отвечает протеканию стадии (2) в прямом и обратном направлениях, соответственно. Исследование кинетики процесса (4) на Fe_3O_4 подтвердило как приведенный механизм изотопного обмена, так и механизм реакции водяного газа [3].

Вывод о сравнительно большой скорости процесса (3) подтверждается возможностью изучения соответствующего равновесия при 400°. Экспериментальная методика, разработанная Н. В. Кульковой и автором, позволила получить значения равновесного отношения парциальных давлений $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ как функцию количества кислорода, снятого с поверхности катализатора. Используя известные значения константы равновесия

$$2H_2O\,(газ) = 2H_2 + O_2, \qquad (7)$$

отсюда легко вычислить равновесное давление кислорода, отвечающее различным покрытиям поверхности кислородом. Такие данные получены для Fe_3O_4, а также некоторых других окислительных катализаторов. Из них можно найти энергию связи атомов O с поверхностью. На поверхности Fe_3O_4, при покрытии поверхности кислородом, равном $\frac{1}{2}$ [1], энергия, требующаяся для отрыва O, равна 112 ккал на 1 грамматом.

Эта величина, вместе с непосредственно наблюдаемой (так называемой «кажущейся») энергией активации реакции (1), позволяет вычислить истинную энергию активации лимитирующей стадии (2); при покрытии поверхности, равном $\frac{1}{2}$, она оказывается равной 12 ккал [2].

Изложенное показывает, *как* действует катализатор, но не отвечает еще на вопрос, *почему* он действует.

Мы сталкиваемся со следующим фактом.

Реакция

$$H_2O\,(газ) = H_2 + O \qquad (8)$$

требует затраты 117 ккал, т. е. примерно столько же, сколько нужно, чтобы осуществить реакцию

$$[K]O = [K] + O, \qquad (9)$$

---

[1] Т. е. при снятии $\frac{1}{2}$ всего количества кислорода, которое может быть снято с поверхности.

[2] См. уравнение (63) цитированной работы [2].

так что атом O связан поверхностью катализатора почти так же прочно, как и в молекуле воды. Между тем для того чтобы молекула CO могла оторвать атом O от H_2O, требуется энергия активации более 50 ккал, а для того чтобы молекула CO могла оторвать атом O от поверхности катализатора, достаточна энергия активации 12 ккал.

Эта повышенная реакционная способность поверхностных атомов O лежит в основе каталитического действия Fe_3O_4 в реакциях (1) и (4).

Аналогичные механизмы были установлены и для других гетерогенных каталитических реакций. Так, например, кинетика синтеза аммиака на железе и других металлах отвечает схеме

$$2\,[K] + N_2 = 2\,[K]\,N; \tag{10}$$

$$[K]\,N + \frac{3}{2}H_2 = [K] + NH_3, \tag{11}$$

причем уравнение (11) выражает суммарный результат нескольких быстрых стадий, включающих образование адсорбированных радикалов NH и NH_2 (или по крайней мере одного из них).

Реакции гидрирования углеводородов на платине, никеле и подобных катализаторах обусловлены адсорбцией водорода катализатором в атомной форме, т. е. их первой стадией является процесс

$$2\,[K] + H_2 = 2\,[K]\,H, \tag{12}$$

как это видно из данных по тесной связи между процессами гидрирования и обмена водорода в углеводородах на дейтерий. Особенно показательны результаты опытов Твитта [4], который нашел, что при гидрировании этилена смесью H_2 и D_2 образуется не только C_2H_6 и $C_2H_4D_2$, но и C_2H_5D.

Повидимому, в ходе этих реакций образуются и адсорбированные органические радикалы, например, при гидрировании этилена – адсорбированный этил $[K] - C_2H_5$.

Исключительно интересен пример реакции

$$H_2 + D_2 = 2HD. \tag{13}$$

Эта реакция идет с измеримой скоростью даже при температуре жидкого воздуха на поверхности никеля, окиси хрома [5], активированного угля [6] или вольфрама [7].

Можно предполагать, что она осуществляется по цепному механизму в результате чередования стадий [8, 9]

$$[K]\,H + D_2 = [K]\,D + HD; \tag{14}$$

$$[K]\,D + H_2 = [K]\,H + HD. \tag{15}$$

Для того чтобы процессы (14) и (15) могли наблюдаться при температуре жидкого воздуха, их энергия активации должна быть близка к нулю.

Известно, что реакции

$$H + D_2 = D + HD; \tag{16}$$

$$D + H_2 = H + HD, \tag{17}$$

являющиеся звеньями цепи при гомогенном осуществлении реакции (13),

связаны с энергией активации около 7 ккал [10], поэтому их скорость при температуре жидкого воздуха неизмеримо мала. Таким образом, процессы (14) и (15) протекают легче, чем (16) и (17), т. е. в данном случае реакционная способность адсорбированных атомов, повидимому, превышает таковую свободных атомов.

Чтобы подойти к объяснению высокой реакционной способности, проявляемой в ряде случаев атомами и радикалами, прочно связанными с поверхностями твердых тел силами химической природы, нужно выяснить состояние, в котором находятся на поверхности хемисорбированные частицы.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ

Важные для понимания каталитических явлений данные о свойствах газов, адсорбированных на металлах, были получены в электрохимических исследованиях А. Н. Фрумкина и А. И. Шлыгина и в последующих работах А. Н. Фрумкина и его школы.

Измерение зависимости потенциала водородного электрода от количества снятого током водорода дает возможность получить изотерму адсорбции водорода (метод кривых заряжения). В широком интервале равновесных давлений изотерма адсорбции водорода на платине приближенно передается уравнением вида

$$N = C_1 + C_2 \ln P, \qquad (18)$$

где N — число адсорбированных атомов водорода; C_1 и C_2 — постоянные; P — равновесное давление H_2 [11, 12]. Можно под P в уравнении (18) понимать и равновесное давление атомарного водорода; благодаря соотношению

$$\frac{P_H^2}{P_{H_2}} = K$$

это изменит только величину постоянных, но не форму уравнения.

Уравнение (18) называют логарифмической изотермой адсорбции. Очевидно, что оно может применяться лишь в области средних покрытий поверхности.

В работах по кинетике ряда гетерогенных каталитических процессов — синтеза аммиака, окисления сернистого газа, реакции водяного газа и др. — предположение о применимости логарифмической изотермы дало возможность получить кинетические уравнения, согласующиеся с опытом. Но лишь в последнее время это предположение было подтверждено прямыми измерениями, поскольку обычные измерения адсорбционного равновесия охватывают, как правило, узкий интервал равновесных давлений, что препятствует их использованию для проверки уравнения (18).

Изучение равновесия (11) на железном катализаторе синтеза аммиака [13] при 300—400° показало, что адсорбция азота в области средних покрытий следует уравнению (18).

Из уже упоминавшихся измерений Н. В. Кульковой, относящихся к равновесиям типа (3), следует применимость логарифмической изотермы к поверхностному кислороду окислов (Fe_3O_4, Co_3O_4, CuO).

Из уравнения (18) следует, что химический потенциал адсорбированного газа является линейной функцией числа частиц на поверхности или степени покрытия поверхности θ.

Химический потенциал адсорбированного газа μ_s определяется его парциальным молярным теплосодержанием H_s и парциальной молярной энтропией S_s

$$\mu_s = H_s - TS_s. \tag{19}$$

Величину H_s мы можем отождествить с дифференциальной теплотой адсорбции, если примем теплосодержание в газообразном состоянии равным нулю.

Как H_s, так и S_s зависят от θ. Но, независимо от принятой физической картины адсорбции, изменение S_s в области средних заполнений, т. е. при значениях θ, не слишком отличающихся от $\frac{1}{2}$, сравнительно невелико, поэтому линейная зависимость μ_s от θ указывает на линейную зависимость H_s от θ.

Линейная зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от покрытия поверхности была получена Робертсом [14], измерившим теплоту адсорбции водорода на вольфраме.

Рассмотренные зависимости интерпретировали как результат сил взаимодействия между адсорбированными частицами [14—16] или приписывали неоднородности поверхности [16, 17].

Второе объяснение требует для истолкования логарифмической изотермы принятия равномерного распределения мест поверхности по теплотам адсорбции. Для этого нет физических оснований. Кроме того, с этим объяснением плохо вяжется тот факт, что на гладкой платиновой проволоке были получены кривые заряжения [18], почти не отличающиеся от полученных ранее [11] на платиновой черни. Измерения теплоты адсорбции водорода на вольфраме, о которых упомянуто выше, также были произведены на гладкой проволоке, где трудно ожидать большой неоднородности поверхности.

А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин [11] приводят данные, показывающие, что прогрев платиновой черни, сопровождающийся уменьшением ее поверхности в десятки раз благодаря спеканию, не изменяет интервала падения теплоты адсорбции. Они справедливо считают этот результат говорящим в пользу представления об отталкивательных силах и против представления о неоднородности поверхности.

Объяснение логарифмической изотермы адсорбции водорода на платине как результата сил отталкивания адсорбированных атомов, было предложено А. Н. Фрумкиным [19]. Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд [15] позднее выдвинули в общей форме представление об особых силах взаимодействия в поверхностном слое, однако не указали физической природы этих сил.

Заметим, что о силах взаимодействия можно говорить всегда, когда энергия адсорбированных частиц определяется их взаимным расположением. Действительно, если энергия зависит от координат, то дифференцирование энергии по координате дает силу. В последнее время в литературе используются различные эквивалентные термины, такие, как «наведенная (индуцированная) неоднородность поверхности», причем, например, Будар пытается различать «наведенную неоднородность» и «горизонтальное взаимодействие» адсорбированных атомов.

Роберте [14] объяснял линейную зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения отталкивательным взаимодействием частиц — ближайших соседей в неподвижной пленке, считая, что для принятия дальнодействующих сил нет физических оснований. Это объяснение в общем случае неприемлемо, поскольку логарифмическая изотерма была получена в условиях, обеспечивающих равновесное распреде-

ление атомов по поверхности. Поэтому рассматривались гипотетические отталкивательные силы между адсорбированными частицами с большим радиусом действия [16].

Путь возможного физического истолкования таких сил был впервые указан А. Х. Брегером и А. А. Жуховицким [20]. Они отметили сходство этого эффекта с ориентирующим действием заместителей в ароматических соединениях, которое также может простираться на значительные расстояния.

В соответствии с такой интерпретацией уменьшение энергии адсорбции частицы под действием ранее адсорбированных частиц можно назвать взаимным влиянием адсорбированных частиц в том же смысле, в каком говорят о взаимном влиянии несоединенных непосредственно атомов в теории химического строения.

Рассмотрение А. Х. Брегера и А. А. Жуховицкого не содержит, однако, объяснения линейной зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения.

Широкая распространенность логарифмической изотермы и применимость ее к поверхностям весьма различного происхождения заставляют предполагать, что в ее основе лежит специфичный для поверхностного слоя эффект взаимного влияния химически связанных с поверхностью атомов[1]. Выяснение физической природы этого эффекта должно дать указания на характер связи адсорбированных атомов с поверхностью, что позволит подойти к вопросу об их реакционной способности.

МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Исследования палладиевого и платинового электрода выявили далеко идущую аналогию в свойствах водорода, растворенного в Pd, с образованием так называемой β-фазы, и водорода, хемисорбированного поверхностью Pt [21, 22].

β-фаза в системе Pd — H обладает свойствами сплава: электроны атомов H коллективизированы и заполняют пустые уровни в d-полосе, что видно из постепенной потери металлом парамагнитных свойств по мере насыщения водородом [23].

Указанная аналогия подсказывает трактовку пленки водорода на платине как поверхностного сплава. Примем, что атомы водорода на поверхности металла содержатся в виде протонов, а их электроны коллективизированы вместе со свободными электронами поверхностных атомов металла. У поверхности должны быть избыточные электроны, компенсирующие заряд протонов; таким образом, плотность электронов у поверхности повышена.

Мы используем для рассмотрения электронов у поверхности простейшую зоммерфельдовскую модель свободного электронного газа, с единственным отличием, что в нашем случае этот электронный газ будет двухмерным, а не трехмерным, как в случае Зоммерфельда. При этом для простоты будем считать электронный газ полностью вырожденным, т. е. проведем расчет для $T = 0$.

Представим себе, что мы постепенно увеличиваем число электронов в двухмерном газе от нуля до N. Пусть в ходе этого процесса на поверхности S имеется n электронов с импульсами от 0 до p. Они занимают объем в фазовом пространстве, равный $S \cdot \pi p^2$.

[1] Этим не исключается возможность проявления в определенных условиях добавочных эффектов, обусловленных неоднородностью поверхности.

На основании принципа Паули, в каждой ячейке фазового пространства, объемом h^2, может находиться лишь 2 электрона, отсюда

$$n = \frac{2\pi S p^2}{h^2}. \tag{20}$$

Если прибавить еще dn электронов, их максимальный импульс увеличится на dp, причем

$$dn = \frac{4\pi S p\, dp}{h^2}. \tag{21}$$

Так как импульсу p отвечает кинетическая энергия $\frac{p^2}{2m}$, где m—масса электрона, общая кинетическая энергия электронного газа E_k определится из уравнения

$$E_k = \int_0^{p_{\max}} \frac{p^2}{2m} \frac{4\pi S p\, dp}{h^2}, \tag{22}$$

где $p_{\max}$ — максимальный импульс электронов, когда их число на поверхности равно N. Отсюда

$$E_k = \frac{\pi S p^4_{\max}}{2mh^2}. \tag{23}$$

Из уравнения (20) следует, что

$$p^4_{\max} = \frac{N^2 h^4}{4\pi^2 S^2}.$$

Поэтому

$$E_k = \frac{h^2 N^2}{8\pi m S}. \tag{24}$$

При адсорбции атома на поверхности выигрывается некоторая энергия U. Эта энергия, однако, не вся освободится в виде теплоты адсорбции, так как часть ее пойдет на увеличение кинетической энергии электронного газа E_k. Если адсорбирующийся атом отдает 1 электрон, возрастание E_k составит

$$\frac{dE_k}{dN} = \frac{h^2}{4\pi m} \cdot \frac{N}{S}. \tag{25}$$

Таким образом, при адсорбции атома будет выделяться энергия

$$\varepsilon = U - \frac{h^2}{4\pi m} \frac{N}{S}. \tag{26}$$

Мы видим, что теплота адсорбции должна падать линейно с увеличением поверхностной плотности адсорбированных атомов.

Эта форма зависимости отвечает логарифмической изотерме и результату Робертса.

По порядку величины $\frac{N}{S} = 10^{15}$ см$^{-2}$. Подставляя это значение и известные величины h и m, получаем, что $\frac{h^2}{4\pi m} \cdot \frac{N}{S} = 3{,}8 \cdot 10^{12}$ эрг на 1 атом, или 56 ккал на 1 грамматом.

Робертс получил дифференциальную теплоту адсорбции H_2 на W, падающей от 45 до 18 ккал на 1 моль H_2. Таким образом, изменение дифференциальной теплоты адсорбции при переходе от свободной к за-

нятой поверхности равно 27 ккал на 1 моль H_2, или 13,5 ккал на 1 грамматом H.

Для H_2 на Pt из электрохимических данных был вычислен [11] интервал дифференциальных теплот адсорбции от 24 до 10 ккал[1], что отвечает изменению на 7 ккал в расчете на 1 грамматом H (этот интервал может не охватывать все значения θ от 0 до 1, так как неизвестно, насколько далеко простирается логарифмическая изотерма в область потенциалов водородного перенапряжения, т. е. в область, отвечающую равновесным давлениям H_2, бо́льшим 1 атм).

Для адсорбции N_2 на Fe [13] было найдено изменение дифференциальной теплоты адсорбции от 53 до 39 ккал[2], т. е. на 14 ккал, или на 7 ккал на 1 грамматом N. Таким образом, изменение теплоты адсорбции в действительности в несколько раз меньше, чем дает расчет по модели поверхностного электронного газа. Расхождение устраняется, если в уравнении (26) заменить m так называемой «эффективной массой» электрона, которая, как известно, может в несколько раз отличаться от m.

Физическая картина явлений при адсорбции водорода и других веществ на металлах, близкая к изложенной, была развита Швабом [24]. Шваб, однако, предполагал, что при адсорбции водорода лишь протоны остаются вблизи поверхности металла, а электроны адсорбируемых молекул «растворяются в электронном газе металла». Представление о поверхностном электронном газе в его работе, таким образом, не содержится.

Сходные взгляды развивали Дауден [25] и другие авторы.

Нужно представлять себе протоны расположенными в плоскости, близкой к плоскости компенсирующего их заряд электронного газа. Эти плоскости, однако, могут не вполне совпадать; тогда адсорбированные атомы водорода будут создавать на поверхности металла добавочный скачок потенциала, что скажется в изменении работы выхода электрона. Электрохимические данные указывают, что на платине отрицательная обкладка двойного слоя, создаваемого атомами водорода, направлена наружу, т. е. что слой поверхностного электронного газа расположен несколько дальше от массы металла, чем слой протонов.

Будар [26] объясняет падение теплоты адсорбции на металлах с заполнением поверхности электростатическим взаимодействием адсорбированных атомов, обусловленным создаваемым ими добавочным скачком потенциала. При этом он рассматривает поверхностный слой как плоский конденсатор с зарядами, равномерно распределенными по обкладкам. Так как энергия конденсатора данной емкости пропорциональна квадрату заряда, трактовка Будара приводит к линейной зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения.

При использовании опытных значений изменений работы выхода электрона из металла, обусловленных адсорбцией, Будар вычисляет близкие к опытным величины падения теплоты адсорбции.

Таким образом, Будар объясняет падение теплоты адсорбции с заполнением, ростом потенциальной энергии электронов, а не их кинетической энергии, как было предположено выше.

Объяснение Будара противоречит выводам Робертса [14, 27], согласно расчетам которого лишь 4% величины падения с заполнением теплоты

---

[1] Эти величины были вычислены из изотермы адсорбции, принимая равномерную неоднородность поверхности. Изменение способа расчета не может существенно повлиять на результат.

[2] См. предыдущее примечание.

адсорбции водорода на вольфраме может быть объяснено электростатическим взаимодействием адсорбированных атомов. При расчете Робертс рассматривает взаимодействие дискретных зарядов адсорбированных атомов. «Размазывание» заряда, используемое Бударом, приводит к увеличенной оценке электростатического взаимодействия. Очевидно, что для такого «размазывания» нет физических оснований.

Представление о пленке адсорбированного на металле водорода как о поверхностном сплаве может быть распространено с соответствующими изменениями и на некоторые другие случаи химической адсорбции на металлах. Ряд данных указывает, что металлоиды, растворяясь в металлах, образуют ионы, обладающие в одних случаях (C, N) положительным, а в других (O, S) отрицательным зарядом [23].

Азот, адсорбированный на железе, повидимому, находится в состоянии, близком к состоянию азота в объемной фазе нитрида железа. При этом электроны азота в какой-то мере коллективизированы и образуют плоский электронный газ, что проводит, как и в случае водорода, к падению дифференциальной теплоты адсорбции с заполнением поверхности.

Поверхностные гидриды и нитриды образуются легче, чем соответствующие объемные фазы. Это можно объяснить тем, что положение поверхностных атомов металла менее фиксировано, чем положение атомов в объеме, что облегчает внедрение атомов газа.

Решетку магнетита Fe_3O_4 можно считать составленной из ионов Fe^{2+}, Fe^{3} и O^{2-}. При удалении поверхностного кислорода освобождающиеся электроны частью могут присоединяться к ионам Fe^{3+}, превращая их в ионы Fe^{2+}. Однако, так как число ионов Fe^{3+} в поверхностном слое таково, что они не могут связать все электроны, освобождающиеся при снятии поверхностных ионов O^{2-}, часть этих электронов образует плоский электронный газ, заряд которого нейтрализуется зарядом ионов Fe^{2+}. Этот процесс предшествует образованию объемной фазы металлического железа при восстановлении Fe_3O_4. Образование электронного газа при снятии кислорода с поверхности магнетита приводит к тому, что для снятия каждого следующего атома кислорода требуется все бо́льшая энергия. По данным Н. В. Кульковой, интервал изменения прочности связи поверхностных атомов O на Fe_3O_4 составляет 7 ккал, т. е. равен соответствующей величине для атомов N на Fe или атомов H на Pt.

Представления о состоянии адсорбированных атомов и о природе их взаимного влияния, приведенные здесь, недостаточно обоснованы имеющимися данными. Несмотря на это, они, повидимому, могут быть использованы в качестве рабочей гипотезы при постановке новых исследований, поэтому изложение их представлялось целесообразным.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АДСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ

При попытке подхода к объяснению высокой реакционной способности адсорбированных атомов будем исходить из предположения, высказанного выше, что эти атомы связаны с поверхностью не ковалентными, а металлическими или ионными связями. Возможны и промежуточные типы связи, но мы будем предполагать преобладание металлического или ионного характера над ковалентным.

Г. В. Цицишвили [28] рассмотрел влияние частично ионного характера связей на взаимодействие трех и четырех одновалентных атомов, развив известную трактовку Лондона, предполагающую чисто ковалентные связи. Он показал, что обменное отталкивание атома X·, приближающегося

к молекуле Y : Z со стороны атома Y, уменьшается, если атом Y является положительным концом диполя, и увеличивается, если он является отрицательным концом диполя. Это понятно, так как в случае молекулы $\overset{\delta+}{Y} : \overset{\delta-}{Z}$ электронная пара, приводящая в результате взаимодействия с электроном атома X· к отталкиванию, удалена от этого атома, а в случае молекулы $\overset{\delta-}{Y} : \overset{\delta+}{Z}$, наоборот, приближена.

Поэтому можно предположить, что энергия активации реакции

$$X\cdot + Y : Z = X : Y + Z\cdot \qquad (27)$$

уменьшена в случае реакции $X\cdot + \overset{\delta+}{Y} : \overset{\delta-}{Z}$ и увеличена в случае реакции $X\cdot + \overset{\delta-}{Y} : \overset{\delta}{Z}$.

Этот подход можно использовать для объяснения высокой реакционной способности адсорбированных атомов H и N, поскольку мы предполагаем, что они находятся на поверхности в виде положительных ионов.

Так, например, в отличие от реакции

$$H + D_2 = HD + D$$

реакция

$$H^{+}_{\text{поверхн}} + D_2 = HD + D^{+}_{\text{поверхн}} \qquad (28)$$

может протекать без энергии активации, поскольку удаление электрона от ядра H ликвидирует отталкивание H от молекулы D_2.

На первый взгляд приведенное объяснение противоречит высокой реакционной способности поверхностных ионов O^{2-} по сравнению с реакционной способностью атомов O, связанных ковалентно.

Однако, как подчеркивает Цицишвили, его рассмотрение не учитывает неподеленных электронных пар. Между тем неподеленные электронные пары в валентных оболочках атомов могут иметь большое значение для энергии активации, вызывая обменные отталкивательные силы.

Работы последних лет [29] показывают, что электронное облако неподеленных электронных пар атома O в молекуле $H : \underset{\ddot{H}}{\ddot{O}}:$ имеет резко выраженный направленный характер (в результате гибридизации); центр тяжести этого облака смещен по отношению к O в сторону, противоположную той, с которой расположены атомы H, причем дипольный момент воды обусловлен в первую очередь этим эффектом, а не полярностью связей O — H.

Такая форма электронного облака должна привести к сильному отталкиванию при приближении какой-либо молекулы или атома к ковалентно связанному атому O, так как большое перекрывание электронных облаков приводит к большим значениям обменного интеграла. В случае симметричного электронного облака иона O^{2-} следует ожидать, что отталкивание будет меньше.

Поляризация приближающейся частицы полем иона должна дать дополнительное уменьшение отталкивания. Поэтому энергия активации реакции с ионом O^{2-} может оказаться значительно меньшей, чем реакции с ковалентно связанным атомом O.

Легкость осуществления реакций иона O^{2-} хорошо известна. Металлические окислы, такие, как CuO, Co_3O_4, Fe_3O_4 и другие, легко восстанавливаются водородом или окисью углерода до металла при низких температурах 200—400°.

Этому противостоит трудность осуществления реакций ковалентно связанного кислорода, таких, например, как реакция (1) или реакция

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$

Изложенная здесь точка зрения на каталитическое действие поверхностей в реакциях водяного газа, синтеза аммиака, гидрирования и им подобных оправдывает обозначение механизмов этих реакций как окислительно-восстановительных, в соответствии с определением

$$(\text{восстановитель}) \rightleftarrows (\text{окислитель}) + e^-. \tag{29}$$

В этих механизмах отдельные стадии реакции сопровождаются переходом электронов от реагирующих частиц к поверхностному слою твердого тела, и обратно. Так, например, стадии реакции водяного газа (1) можно записать следующим образом:

$$O^{2-}_{\text{поверхн}} + CO = CO_2 + 2e^-_{\text{поверхн}}; \tag{30}$$

$$2e^-_{\text{поверхн}} + H_2O = H_2 + O^{2-}_{\text{поверхн}}. \tag{31}$$

Надо отметить, что в случае цепного механизма реакции на поверхности электроны поверхности могут не принимать участия в развитии цепи, а лишь в ее возникновении и обрыве. Например, гидрирование этилена можно представить следующей гипотетической схемой:

$$H_2 \rightarrow 2H^+_{\text{поверхн}} + 2e^-_{\text{поверхн}} \tag{32}$$

$$H^+_{\text{поверхн}} + H_2C = CH_2 \rightarrow H_2C^+ - CH_{3\ \text{поверхн}} \tag{33}$$

$$H_2C^+ - CH_{3\,\text{поверхн}} + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3 + H^+_{\text{поверхн}} \tag{34}$$

. . . . . .

$$2H^+_{\text{поверхн}} + 2e^-_{\text{поверхн}} \rightarrow H_2 \tag{35}$$

Предположение об участии электронных переходов в контактных реакциях рассматриваемого типа находится в общем согласии со взглядами, развиваемыми в последние годы С. З. Рогинским.

Ф. Ф. Волькенштейн в ряде работ рассматривал возможные электронные механизмы хемисорбции и катализа, однако подход в этих работах существенно отличается от представленного здесь.

Другая обширная группа гетерогенных каталитических реакций включает такие процессы, как алкилирование, изомеризация углеводородов, гидратация и другие, причем катализаторами служат алюмосиликаты, окись алюминия и подобные вещества. Эти реакции обусловлены, согласно широко распространенным представлениям, механизмами, которые можно обозначить как акцепторно-донорные (кислотно-основные). Эти механизмы, повидимому, близки к механизмам гомогенного катализа таких реакций с крепкой серной или фосфорной кислотой, фтористым бором, хлористым алюминием и подобными веществами (электронными акцепторами) в качестве катализаторов.

Понимание этих процессов подвинулось значительно вперед в последние годы, в особенности благодаря концепции карбониевых ионов.

Можно надеяться, что повысившийся в последнее время интерес к физической основе контактных процессов позволит достичь новых успехов теории и практики катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Graven, F. J. Long. J. Am. Chem. Soc. **76**, 2602 (1654).
2. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин. Журн. физ. химии, **23**, 695 (1949).
3. Н. В. Кулькова, Э. Д. Кузнец, М. И. Темкин. ДАН СССР, **90**, 1047 (1953).
4. G. H. Twigg. Disc. Far. Soc., No 8, Heterogeneous Catalysis, 152, 1950.
5. A. J. Gould, W. Bleakney, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., **2**, 362 (1934).
6. Р. Х. Бурштейн. Acta physicochim. URSS, **8**, 857 (1938).
7. D. D. Eley. Proc. Roy. Soc., **A 178**, 452 (1941).
8. E. K. Rideal. Chem. and Ind., **62**, 335 (1943).
9. D. D. Eley. J. Phys. Colloid. Chem., **55**, 1017 (1951); Advances in Catalysis, **1**, 157 (1948).
10. A. Farkas, L. Farkas. Proc. Roy. Soc., **152, A**, 124 (1935).
11. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин. ДАН СССР, **2**, 173 (1934); Acta physicochim. URSS, **3**, 791 (1935); **4**, 911 (1936); Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, стр. 773.
12. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952, стр. 42.
13. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман, М. И. Темкин. Журн. физ. химии, **27**, 1181 (1953).
14. J. K. Roberts. Some Problems in Adsorption. 1939, стр. 19.
15. Н. И. Кобозев, Ю. М. Гольдфельд. Журн. физ. химии, **10**, 261 (1937); **15**, 257, 275 (1941).
16. М. И. Темкин. Журн. физ. химии, **15**, 314 (1941).
17. С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М., Изд-во АН СССР, 1948.
18. Г. А. Деборин, Б. В. Эршлер. Журн. физ. химии, **14**, 708 (1940).
19. А. Н. Фрумкин. Журн. физ. химии, **5**, 240 (1934).
20. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий. Журн. физ. химии, **21**, 423 (1947).
21. А. Н. Фрумкин. Проблемы кинетики и катализа, VI. Гетерогенный катализ. М., Из-во АН СССР, 1949, стр. 85.
22. А. И. Федорова, А. Н. Фрумкин. Журн. физ. химии, **27**, 247 (1953).
23. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 2, Металлургиздат, Свердл. — М., 1954, гл. 7.
24. G. M. Schwab. Trans. Far. Soc., **42**, 689 (1946).
25. D. A. Dowden. Ind. Eng. Chem., **44**, 977 (1952).
26. M. Boudart. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3556 (1952).
27. J. K. Roberts. Proc. Roy. Soc., **161**, 141 (1937).
28. Г. В. Цицишвили. Межмолекулярное взаимодействие. Диссертация (Физ. хим. ин-т им. Карпова). М., 1947.
29. C. A. Coulson. Ann. Rev. Phys. Chem., **3**, 1 (1952).

Н. М. ЧИРКОВ, М. И. ВИННИК,
С. Г. ЭНТЕЛИС и В. И. ЦВЕТКОВА

К ВОПРОСУ О КИСЛОТНОМ ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

(кинетика гетерогенных реакций олефиновых углеводородов в присутствии жидкопленочных кислотных катализаторов)

В течение последних 15—20 лет в техническом катализе получили широкое распространение гетерогенные катализаторы с явно выраженными кислотными свойствами. Рассмотрение вопроса о характере каталитического действия подобного типа катализаторов несомненно указывает на то, что в ряде случаев катализ обеспечивается свободной кислотой, присутствующей на поверхности в жидком агрегатном состоянии [1]. Для других случаев, когда образование жидкой фазы на поверхности явно исключается, было также показано, что в качестве единственной причины активации некоторых процессов является кислотность («подвижный протон») поверхности [2].

К первым относятся катализаторы, получающиеся в результате обработки различных пористых тел нелетучими кислотами: наиболее яркими представителями вторых являются естественные и искусственно приготовленные алюмосиликаты.

Из многих научных работ — особенно последних лет — можно сделать заключение, что кислотность поверхности, каким бы способом она ни образовывалась: путем ли адсорбции кислот из паровой фазы, механическим ли нанесением жидкой нелетучей кислоты, или в результате топохимических реакций в носителе, оказывает большее или меньшее катализирующее действие на протекание определенного класса химических процессов. Следует со всей определенностью заметить, что подобный тип гетерогенного катализа не может быть рассмотрен и понят в рамках существующих теорий классического гетерогенного катализа. Например, физическая форма адсорбции реагентов, считающаяся с точки зрения старых представлений мало активной, в данном случае наиболее благоприятна в смысле возникновения кислотности среды и, следовательно, осуществления катализа. Поэтому не случайно, что кислотные гетерогенные катализаторы, несмотря на всю их значимость, оказались вне сферы внимания классических теорий. По нашему мнению, исходные положения в построении теории рассматриваемых катализаторов должны базироваться в основном на фактах и представлениях, существующих в области кислотно-основного катализа в гомогенной жидкой фазе.

Эта гипотеза не означает, что возможно поставить полный знак равенства между гомогенным и гетерогенным кислотным катализом. Можно

заранее предвидеть, что специфика гетерогенности процессов, условия проявления фундаментальных свойств кислот (кислотная сила) могут в более или менее значительной степени изменить термодинамическую, а следовательно, и каталитическую активность протонов, усложнить наблюдаемую кинетику протекания катализируемых реакций.

Однако вопрос о первопричине активации, являющийся главным и определяющим во всякой теории катализа, не получает в данном случае коренного изменения, поскольку причина активации и там и здесь обусловлена кислотностью катализирующей среды. Если гипотеза верна, то из нее следует, что различия между гетерогенным и гомогенным кислотным катализом должны носить скорее количественный характер, нежели качественный. Другими словами — в наблюдаемой скорости, а не в качестве конечных продуктов следует искать различия. Определение этих различий и причин, их обусловливающих, и является одной из специфических задач теории кислотного гетерогенного катализа. В связи с этим в сферу внимания общей теории кислот и оснований должно быть включено изучение свойств твердых и поверхностно-адсорбированных кислот, особенно при высоких температурах. Таким образом, гомогенный и гетерогенный катализ в принципе должны бы рассматриваться не в отрыве один от другого, а как взаимосвязанные единством механизма активации.

Это единство, между прочим, можно видеть в том, что кислотно-основной катализ вне зависимости от того, в каких условиях он происходит, способствует протеканию вполне определенного класса реакций.

Анализ научной и патентной литературы и практики промышленного катализа приводит к выводу, что кислоты, как правило, не катализируют окислительно-восстановительные процессы. Исключение составляют случаи, когда кислоты действуют в комбинации с катализаторами с явно выраженной окислительно-восстановительной функцией.

В громадном числе случаев среди хорошо катализируемых кислотами реакций трудно найти такие, в которых переход исходных продуктов в конечные был бы связан с окислением или восстановлением какого-либо элемента. С точки зрения общей теории кислот и оснований этот факт не является неожиданным. В самом деле, в процессах, протекающих между кислотами и основаниями или при их участии как катализаторов, разрушение старых химических связей и образование новых происходят без расщепления электронных пар, образующих связь.

Следовательно, в реакциях окислительно-восстановительного типа, в которых по крайней мере одна из элементарных стадий непременно должна быть связана с распариванием электронов, катализирующая роль кислот и оснований, выступающих в роли переносчиков только электронных пар, резко ограничивается или практически исключается, например, в том случае, когда лимитирующей стадией является стадия окисления-восстановления.

В другого рода реакциях, иногда именуемых кислотно-основными (в дальнейшем мы будем придерживаться этой терминологии), перераспределение связей может быть в принципе осуществлено без распаривания электронов; в этом случае на новый, более выгодный путь течения процесса, возникающий благодаря присутствию кислотно-основных катализаторов, не накладывается указанных выше ограничений.

О том, к какому же из этих двух классов относится та или иная конкретная реакция, обычно нетрудно судить, если сопоставить исходные вещества и конечные продукты. Это разделение химических процессов на два громадных класса [3], может быть, является несколько упрощенным и верным лишь приблизительно, тем не менее оно позволяет в основном

правильно ориентироваться при определении круга катализируемых кислотой реакций. Во всяком случае, мы при выборе наиболее характерных объектов направленного исследования руководствовались этим принципом. Поскольку основная часть наших исследований посвящена катализу весьма концентрированными протонными кислотами, мы хотели бы предварительно обсудить вопрос о том, с каких самых общих позиций следует подходить к кислотам как активаторам процесса, что принять за самое характерное из фундаментальных свойств кислот и оснований, всегда проявляющихся в основном акте всякого катализа — акте активации. Применительно ко всем видам кислот (протонным или апротонным) называют три свойства кислот и оснований, которые могут быть ответственны за акт активации: донорно-акцепторные свойства к паре электронов (обобщенный кислотно-основной катализ), донорно-акцепторные свойства к протону (протонный катализ) и способность образовывать заряженные частицы (ионный катализ).

Оставляя в стороне первый случай (на нем мы кратко остановимся в конце данной работы), обратимся к двум остальным.

В представлении ряда исследователей катализ кислотами обычно ассоциируется с катализирующим действием заряженных частиц — ионов водорода.

Кислотный катализ, наряду с основным, нередко рассматривается как наиболее характерный случай катализа ионами, почему его и называют иногда ионным. Стремление свести кислотный катализ к катализирующему действию свободных протонов вполне понятно: оно в известной мере оправдывается твердо установленными фактами.

Это — общеизвестные случаи из области разбавленных растворов, которые заключаются в том, что скорости катализируемых сильными кислотами реакций оказываются во многих случаях строго пропорциональны концентрации H_3O^+.

Однако при повышении концентрации кислот наблюдаемое уменьшение «диссоциации» сопровождается не снижением, а резким возрастанием их катализирующего действия. В области самых высоких концентраций, где ионизация кислот с образованием свободных протонов практически отсутствует, каталитический эффект достигает такой величины, по сравнению с которым катализ в разбавленных растворах может рассматриваться как пренебрежимо малый.

Таким образом, представление о возможности сведения кислотного катализа к катализу ионами хотя и имеет основание, однако доказательства ограничены узким экспериментальным материалом в виде работ из области разбавленных растворов. Катализ в области концентрированных растворов явно противоречит такому представлению. Тем не менее, когда появились факты о каталитическом действии кислот, находящихся на поверхности, то были склонны рассматривать подобный тип гетерогенного катализа как доказательство возможности ионной активации на поверхности, хотя до сих пор остается неясным вопрос о том, в какой форме присутствует кислота в межфазовом пространстве. Из изложенного ясно, что если основная сущность кислотного катализа остается одной и той же вне зависимости от условий, в которых он проявляется (для этого предположения уже теперь имеется достаточно данных), то она не может быть сведена к активирующему действию ионов, и, следовательно, кислотный катализ должен быть рассмотрен в ином аспекте.

Когда мы делаем различие между кислотным и ионным катализом, то тем самым ни в коей мере не отрицаем возможность ионного механизма протекания процесса при кислотном катализе. Отрицается при

этом только то положение, что первичный акт активации должен быть непременно связан с действием электрического заряда, что кислота постольку является катализатором, поскольку она способна образовывать ионы.

По нашему мнению, главная сущность кислотной активации заключается совсем не в том, что на реагенты действуют именно заряженные частицы кислоты (если это и происходит при низких концентрациях катализатора, то главное здесь не в том, что, например, H_3O^+ обладает зарядом), а в том, что кислота, как определенный класс соединений, хотя бы и электронейтральная, обладает сильно выраженным стремлением передачи протона.

В результате приобретения протона исходная молекула реагента, выступающая здесь как основание, становится более активной: для вступления в соединение с другими молекулами, благодаря приобретенному сильному сродству к паре электронов и к распаду — вследствие происшедшего расслабления (поляризации) собственных связей.

Рассмотренный характер активации в духе учения Бренстеда о кислотах и основаниях приводит к тому следствию, что кислотный катализ может быть осуществлен при непременном соблюдении следующего условия: кислотность среды (стремление к передаче протона) и основность реагентов должны находиться в приблизительном соответствии. В противном случае предэкспонент константы скорости, зависящий от концентрации протонизированных форм реагентов, может оказаться столь малой величиной, что некаталитический путь реакции с более высокой энергией активации будет более выгодным.

Благодаря работам Гамметта [4] с сотрудниками стало возможным с количественной точностью определять кислотность среды для любых концентраций кислот.

Предложенный Гамметтом метод в принципе пригоден и для определения основности (pK) реагентов, однако практических шагов в этом направлении предпринято еще очень мало.

Между тем, если бы мы располагали более полными сведениями об этих двух величинах, стало бы возможным предсказать каталитические константы скоростей для громадного числа случаев катализа кислотами.

В данном исследовании мы поставили перед собой задачу изучить кислотный катализ гетерогенных процессов для наиболее простого случая, когда кислотность поверхности определяется жидкими пленками кислот, с тем чтобы в дальнейшем перейти к рассмотрению катализа «подвижными» протонами в межфазовом пространстве; последний может рассматриваться как предельный усложненный случай первого.

КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ ЭТЕРИФИКАЦИИ И ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПАРААЦЕТАЛЬДЕГИДА В ОБЛАСТИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ

Мысль о том, что в области физической адсорбции возможен катализ, принадлежит академику Н. Н. Семенову. Она возникла в связи с безуспешными попытками в начале 30-х годов найти случаи ионной активации на поверхности [5]. Анализируя эти неудачи, Н. Н. Семенов [6] пришел к выводу, что для проверки гипотезы исследовались совсем не те реакции, которые необходимо было бы испытать. Для доказательства возможности протонной активации на поверхности он предложил изучать в паровой фазе те процессы, которые в жидкой фазе заведомо катализируются кислотами. При этом было постулировано, что область физиче-

ской адсорбции (полимолекулярная адсорбция, капиллярная конденсация) должна быть особенно благоприятна для осуществления этого типа катализа, поскольку наличие жидкой или квазижидкой фазы на поверхности (большая диэлектрическая постоянная) облегчает проявление кислотных свойств катализатора. В противоположность реакциям радикального типа выход реакции в объем в этом случае полностью исключается вследствие трудности ионизации в газовой фазе.

Идея академика Н. Н. Семенова была проверена на примере двух реакций: деполимеризации параацетальдегида [7, 30] и этерификации [8].

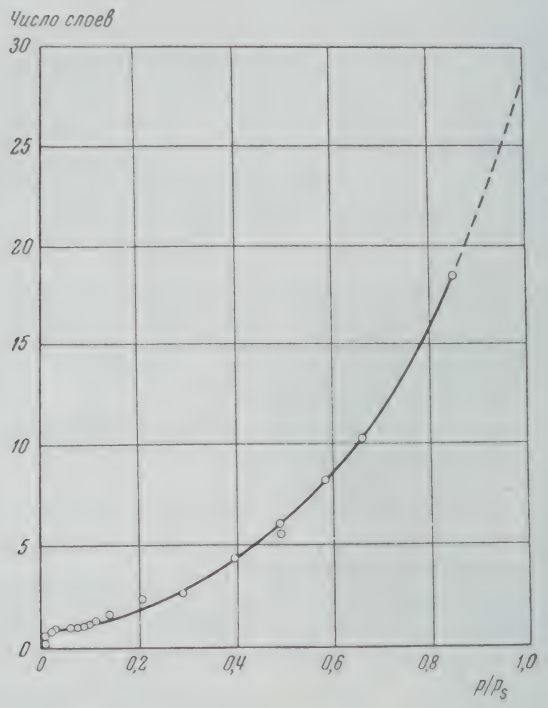


Рис. 1. Изотерма адсорбции метилового спирта на слюде при комнатной температуре

В обеих этих реакциях в качестве катализатора применялись пары летучих кислот (HCl, HBr), вводившиеся всякий раз вместе с реагентами в реактор, заполненный трубочками из плавленого кварца.

Прежде чем приступить к изложению результатов кинетических измерений, остановимся кратко на вопросах, касающихся адсорбции паров и электропроводности адсорбированных пленок. Изотермы адсорбции паров воды, соляной кислоты, спиртов, этилацетата и уксусной кислоты на стекле, кварце и слюде изучались нами в широком диапазоне изменений относительной упругости (p/p_s) [9]. Одна из типичных изотерм адсорбции (в данном случае паров CH_3OH) на слюде приведена на рис. 1.

Подобного же типа кривые наблюдаются на стекле и кварце. На слюде число адсорбированных слоев (n) в расчете на геометрическую поверхность достигает 3—4 десятков. В действительности ее истинная поверхность, повидимому, выше геометрической, но не настолько, чтобы

это могло привести к заключению о невозможности образования жидкой или квазижидкой фазы на поверхности при адсорбции паров.

Так, поверхность слюды, рассчитанная из наших данных по формуле БЭТ, превышает геометрическую величину в 4 раза. Эти расчеты были проведены по двум изотермам (CH_3OH и H_2O) и дали один и тот же результат.

Возможность образования около 10 слоев при физической адсорбции паров на многих адсорбентах была ранее экспериментально показана в

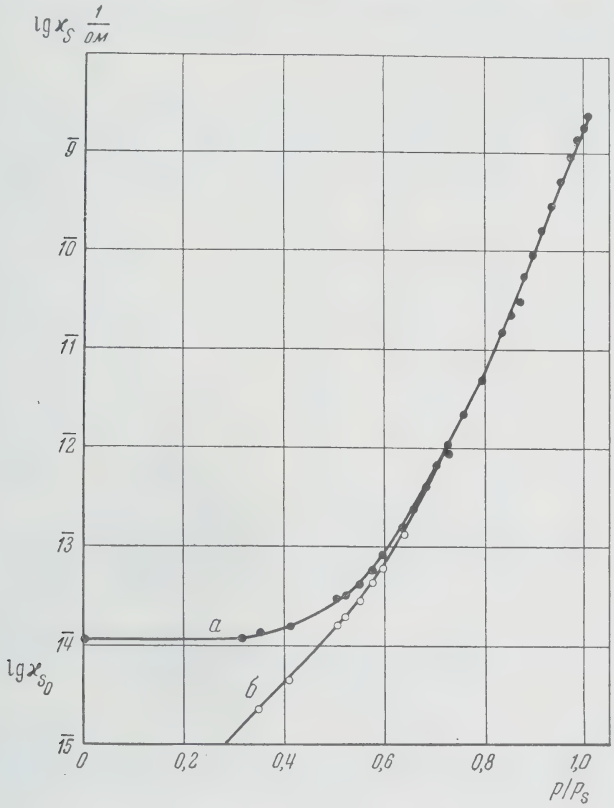


Рис. 2. Зависимость удельной поверхностной электропроводности слюды, обработанной парами HCl, от относительной упругости паров CH_3OH. Кривая *а* характеризует суммарную электропроводность $\varkappa_s$, кривая *б*—электропроводность адсорбированных слоев: $\varkappa_{абс} = \varkappa_s - \varkappa_{s_0}$, где $\varkappa_{s_0}$ — электропроводность слюды в вакууме

работах Брунауэра [10] и других исследователей. Из всех свойств адсорбированных пленок нас в первую очередь интересовала их растворяющая способность по отношению к такой летучей кислоте, как HCl.

Изучение поверхностной электропроводности [11] (σ) слюды, кварца, стекла и других диэлектриков в присутствии паров $H_2O + HCl$, $H_2O + HBr$, $C_2H_5OH + HCl$ и других показало, что появление кислотности в адсорбированных пленках при всех значениях p/p_s не вызывает сомнения.

Кривая роста электропроводности с увеличением относительной упругости паров раствора кислоты, напоминающая изотерму адсорбции, свидетельствует не только о присутствии кислоты в пленке, но и о значительной ее диссоциации (рис. 2).

Количественная связь между n и σ, с одной стороны, и p/p_s—с другой, в области полимолекулярной адсорбции может быть выражена приближенными формулами

$$n = n_0 e^{\alpha\, p/p_s} \quad \text{и} \quad \sigma = \sigma_0 e^{\beta\, p/p_s}.$$

При этом всегда $\beta > \alpha$ (обычно $\alpha = 4 - 5$, β меняется в зависимости от ряда условий от 12 до 20).

Температурное влияние на величины n и σ практически сказывается только через изменение p/p_s.

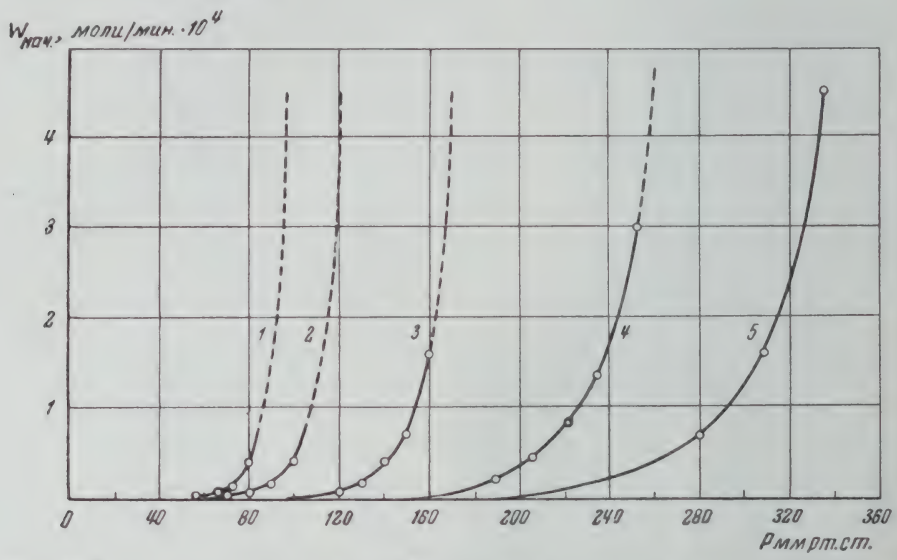


Рис. 3. Зависимость скорости этерификации от суммарного давления реагентов при различных температурах.

1 — 45°; *2* — 55°; *3* — 65°; *4* — 75°; *5* — 82°

Таким образом, на основании результатов исследования адсорбции паров и электропроводности адсорбированных пленок можно было ожидать кислотного катализа на поверхности и определить наиболее благоприятные условия для его осуществления. Реакция $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ изучалась в интервале температур 45 — 82°. Соотношение между реагирующими компонентами во всех случаях бралось эквимолекулярное. Упругость паров катализатора (24 %-ная соляная кислота) составляла в большинстве опытов 25 % от общего давления. Скорость реакции определялась по убыли уксусной кислоты в ходе превращения.

Контрольные опыты показали, что этерификация ни при каких значениях p/p_s не протекает, если в парах не содержится HCl.

В присутствии HCl скорость реакции, имеющая исчезающе малую величину при относительной упругости реагентов 0,7, резко возрастает при дальнейшем повышении p/p_s.

На рис. 3 показаны кривые, характеризующие связь между начальной скоростью и давлением паров реагентов.

Вид этих кривых напоминает изотерму адсорбции. Функциональная зависимость между скоростью и p/p_s довольно хорошо описывается формулой

$$w = w_0\, e^{\gamma\, p/p_s},$$

причем величина γ имеет промежуточное значение между α и β. Более сильный рост скорости по сравнению с ростом толщины пленки объясняется лучшей растворимостью катализатора (HCl) в толстых пленках.

На первый взгляд кажется очень странным весьма быстрое уменьшение скорости реакции с увеличением температуры, если сравнение производить при постоянном абсолютном давлении.

Если же учесть, что скорость

$$W = Z_0 e^{\gamma p/p_s} \cdot e^{-E/RT} \tag{1}$$

(где E—истинная энергия активации), то нетрудно убедиться, что при $p = \text{const}$ наблюдаемый температурный коэффициент и, следовательно, соответствующая ему видимая энергия активации $E_н$ будут иметь отрицательную величину. В самом деле:

$$\ln W = \ln Z_0 + \gamma\, p/p_s - E/RT;$$

учитывая, что в нашем случае $\ln p_s = (19{,}373 - \frac{9600}{RT})$, будем иметь

$$\ln W = \ln Z_0 - \frac{\gamma\, p}{e^{19,373}}\; e^{\frac{9600}{RT} - \frac{E}{RT}},$$

или

$$\frac{d \ln W}{dT} = E/RT^2 - \frac{\gamma\, p\; 9600}{e^{19,373}\, RT^2}\; e^{\frac{96000}{RT}},$$

откуда

$$E \cdot \quad = E_{ист} - M e^{B/RT}.$$

Взяв для примера $T = 318°$ C; $p = 100$ мм, получим

$$E_{набл} \approx E_{ист} - 96 \text{ ккал/моль}.$$

Совершенно очевидно, что для нахождения истинной энергии активации необходимо производить сравнение скоростей при

$$p/p_s = \text{const}.$$

Как видно из рис. 4, такое сравнение приводит к положительному температурному коэффициенту. Из формулы (1) следует, что кривые $W_н = f(p/p_s)$, полученные для различных температур, можно привести к одной путем соответствующего изменения масштаба $W_н$. Опыт подтверждает это заключение (см. верхнюю часть рис. 4). Истинная энергия активации, найденная из температурной зависимости коэффициента трансформации кривых $W_н = f(p/p_s)$, а также путем сравнения $W_н$ при $p/p_s = 0{,}8$ и $0{,}9$, оказалась равной $15 \pm 0{,}5$ ккал/моль.

Как известно, при этерификации и гидролизе этилацетата в жидкой фазе (тепловой эффект реакции ≈ 0) наблюдается практически та же величина $E = 16$—17 ккал/моль. Это дает нам основание полагать, что интимный механизм гетерогенного кислотного катализа в области физической (полимолекулярной) адсорбции принципиально не отличается от механизма катализа в жидкой фазе. С этой точки зрения интересно было определить влияние p_{HCl} на скорость, имея в виду, что константа гидролиза

этилацетата в жидкой фазе, так же как и этерификации, линейно связана с концентрацией H_3O^+. Ожидаемая зависимость $W_н = k\sqrt{p_{HCl}}$ подтверждается опытом.

При исследовании распада параацетальдегида пленка создавалась парами соляной кислоты. Упругость вводимых в реактор паров паральдегида

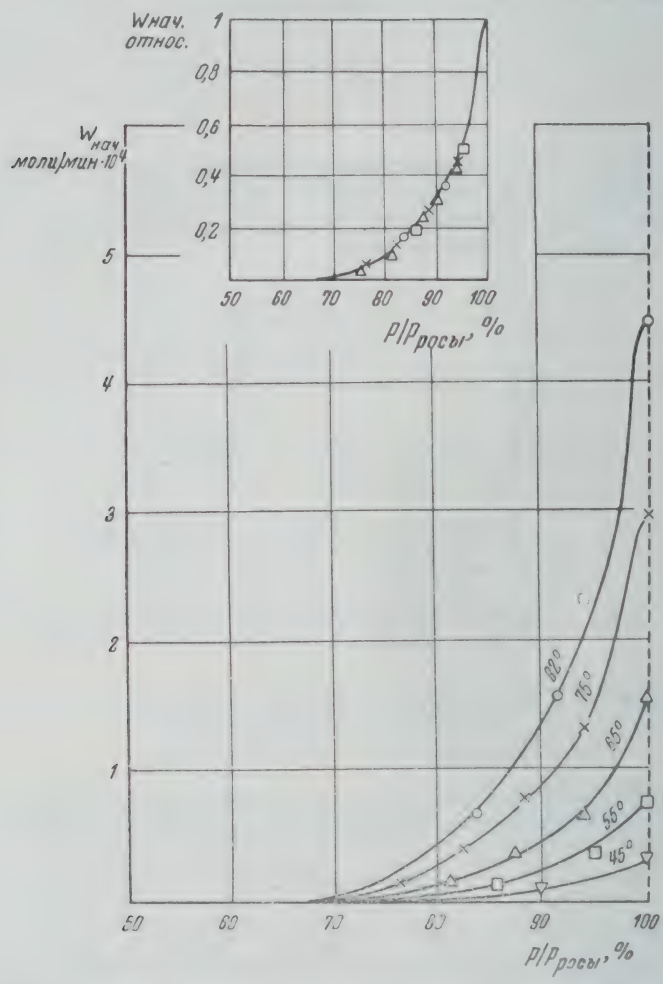


Рис. 4. Зависимость скорости этерификации от относительной упругости паров реагентов. Внизу — абсолютные значения скорости; вверху — относительные

была невелика в сравнении с общим давлением, так что она не оказывала существенного влияния на точку росы.

Поэтому во всех расчетах за величину p/p_s принята табличная величина насыщающей упругости паров соответствующего раствора соляной кислоты без учета некоторого ее изменения, обусловленного наличием в парах паральдегида вначале реакции и ацетальдегида — в ходе процесса.

Реакция деполимеризации сопровождается значительным увеличением давления (процесс при исследованных температурах необратим), поэтому скорость могла быть изучена с большой точностью по изменению давления.

Было установлено, что скорость имеет измеримую величину при всех значениях p / p_s и может быть описана во всех случаях мономолекулярным уравнением. При этом константа скорости возрастает прямо пропорционально увеличению поверхности и парциальной упругости HCl. Зависимость константы скорости от p / p_s, так же как и в случае этерификации, носит экспоненциальный характер (рис. 5).

Энергия активации, найденная из сравнения констант при постоянных значениях p / p_s, имеет величину 26—27 ккал/моль (рис. 6).

Приводимые здесь константы в $\frac{1}{\text{мин}}$ отнесены к 1 см² поверхности и 1 мм p_{HCl}.

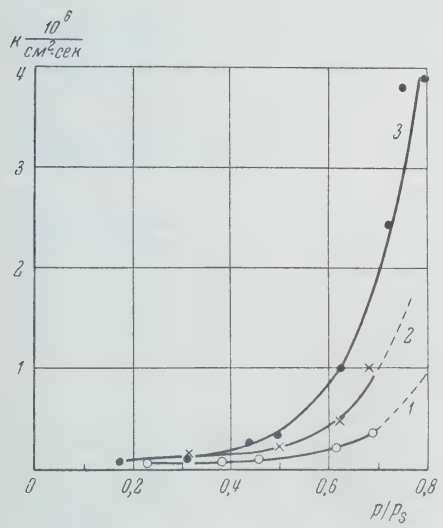


Рис. 5. Зависимость константы скорости разложения параацетальдегида от относительной упругости паров соляной кислоты.

1 — 65°; *2* — 70; *3* — 80°

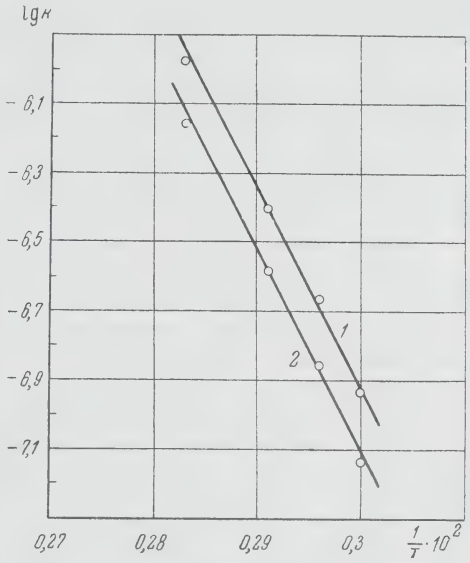


Рис. 6. Зависимость константы скорости разложения параацетальдегида от $\frac{1}{T}$ при постоянной относительной упругости паров соляной кислоты.

1 — $\frac{p}{p_s} = 0,6$; *2* — $\frac{p}{p_s} = 0,55$

К сожалению, кинетика деполимеризации параацетальдегида в жидкой фазе недостаточно хорошо изучена, чтобы можно было провести все необходимые сравнения.

Из работы Белла [12], изучавшего эту реакцию в неводных растворах, можно видеть, что зависимость константы скорости от концентрации катализатора-кислоты значительно отклоняется от линейной и близка к квадратичной.

В эфирном растворе эта зависимость строго квадратичная, в анизоле может быть описана формулой: $k = Ac^2 (1 + Bc)$, где k — константа скорости, c — концентрация катализатора, A и B — постоянные величины.

Полученная нами линейная связь $k = k_0 p_{HCl}$ для гетерогенного катализа показывает, что здесь, как и в гомогенном катализе, для активации молекулы паральдегида требуется одновременное присоединение двух протонов.

Белл допускает, что при значительных концентрациях катализатора среди активированных молекул, возможно, присутствуют трижды протонизированные.

Несколько сложнее обстоит дело с сопоставлением энергий активации. Из рассматриваемой работы Белла можно сделать следующее заключение по этому вопросу. Для бесконечно разбавленных растворов катализатора $E = 21 - 21{,}5$ ккал/моль.

При всех конечных концентрациях закон Аррениуса для k не соблюдается, но наблюдающиеся во всех случаях температурные коэффициенты соответствуют величине видимой энергии активации, значительно превышающей 22 ккал/моль.

Из двух приведенных примеров гетерогенного кислотного катализа можно сделать по крайней мере следующие заключения:

1) физическая форма адсорбции не всегда является бесполезной или вредной для катализа, как это утверждал один из крупнейших ученых-каталитиков Шваб [13];

2) кислотный гетерогенный катализ, по крайней мере, в области физической адсорбции может быть сведен по существу к гомогенному катализу в растворах;

3) при рассмотрении катализа кислотно-основных реакций твердыми контактами (область мономолекулярной адсорбции) невозможно игнорировать кислотно-основные свойства поверхности.

Едва ли можно считать плодотворным применение одних и тех же представлений о роли поверхности при катализе окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакций.

Обнаруженная нами возможность гетерогенного кислотного катализа в области полимолекулярной адсорбции приводит к логическому выводу о том, что всякое твердое тело с нанесенной на его поверхность нелетучей кислотой в виде тонкой пленки может служить в качестве гетерогенного катализатора для весьма многих химических процессов, способных протекать по кислотно-основному механизму. Отличие ранее обнаруженного катализа от постулируемого, очевидно, заключается в том, что в первом случае реакция возможна постольку, поскольку сами реагенты в состоянии создать для себя «реакционное пространство» в виде адсорбированной полипленки на поверхности, в то время как во втором — это условие исключается. Катализ в области физической адсорбции — явление, сравнительно редкое вследствие ограниченности условий возникновения полипленок.

В том случае, когда кислотные пленки создаются искусственным путем, круг возможных процессов значительно расширяется за счет таких, в которых реагенты хотя и способны взаимодействовать по кислотно-основному механизму, но не в состоянии адсорбироваться в виде полислоев вообще или при данных конкретных условиях.

Изучавшиеся нами гетерогенные реакции в присутствии искусственно наносимых пленок нелетучих кислот — фосфорной и серной — относятся главным образом к разнообразным превращениям олефиновых углеводородов: полимеризации, гидратации, гидрогалоидирования и т. п. Названные реакции протекают с достаточно хорошей скоростью преимущественно в присутствии сильных кислот высоких концентраций.

Поэтому прежде чем приступить к изложению и рассмотрению материала о катализе, уделим некоторое внимание вопросу, касающемуся каталитических свойств концентрированных растворов сильных кислот.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ. ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ

При катализе сильными кислотами в области разбавленных растворов константа скорости катализируемой реакции в простейших случаях изменяется, как правило, прямо пропорционально концентрации катализатора [14].

В области высоких концентраций рост константы происходит значительно быстрее, нежели увеличение концентрации катализатора [15]. Во многих случаях это явление может быть объяснено с количественной точностью, если принять, согласно Гаммету, за меру каталитической активности кислот так называемую функцию кислотности среды. Роль функции кислотности как фактора, определяющего каталитическую активность кислот любых концентраций, вытекает из следующих самых общих соображений о механизме кислотного катализа [4].

Возьмем в качестве частного примера мономолекулярный распад вещества А, совершающийся благодаря каталитическому действию кислоты. Примем как постулат, что наиболее реакционноспособными молекулами реагента среди всех других являются те, которые присоединили к себе один протон. В этом случае скорость превращения будет пропорциональна концентрации протонизированных молекул.

Если равновесие $A + H^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AH^+$ устанавливается быстро по сравнению со скоростью дальнейшего превращения AH^+, то

$$[AH^+] = \frac{k_1}{k_2}[A][H^+]\frac{f_{H^+} \cdot f_A}{f_{AH^+}} = \frac{k_1}{k_2} a_{H^+} \frac{f_A}{f_{AH^+}}[A],$$

где a_{H^+} — термодинамическая активность протона; f_A и f_{AH^+} — коэффициенты активности исходных и протонизированных молекул А; квадратные скобки означают концентрации. Скорость реакции:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d[AH^+]}{dt} = K\frac{k_1}{k_2} a_{H^+} \frac{f_A}{f_{AH^+}}[A],$$

наблюдаемая константа:

$$K' = K \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot a_{H^+} \frac{f_A}{f_{AH^+}}.$$

Все величины, входящие в наблюдаемую константу, можем разделить на три категории величин.

Первая категория отражает специфические свойства протонизированных молекул; вторая — основность (или так называемое pK) исходных молекул и, наконец, третья — характеризует протоно-донорные свойства кислотной среды или кислотность.

Возможность осуществления кислотного катализа определяется всеми этими тремя категориями величин или, мы бы сказали, «гармоническим их сочетанием».

В самом деле, если, например, величина $a_{H^+}\frac{f_A}{f_{AH^+}}$ велика, а отношение $\frac{k_1}{k_2}$ исчезающе мало, то данный тип катализа фактически будет отсутствовать. Величина $a_{H^+}\frac{f_A}{f_{AH^+}}$, характеризующая роль кислоты в катализе

и определяющая каталитическую силу кислотной среды, в основном связана с термодинамической активностью протона, но не сводится целиком к последней.

Эта величина была названа Гамметтом кислотностью среды, а ее логарифм с обратным знаком — функцией кислотности H_0. Им же разработан метод количественного измерения H_0. К настоящему времени величины H_0 определены для водных растворов HCl, H_2SO_4, $HClO_4$[4], H_3PO_4 [39] и других кислот. Количественные значения функций кислотности в концентрированных растворах достигают весьма больших величин. Так, для 100%-ной H_3PO_4 $H_0 = -4{,}65$, для 100%-ной H_2SO_4 $H_0 = -10{,}35$.

На примере изучения реакций гидролиза сахарозы в концентрированных растворах сильных кислот было показано [16], что каталитическая константа скорости однозначно определяется функцией кислотности среды вне зависимости от других специфических свойств кислот.

Подобных исследований роли кислотности среды для гетерогенного катализа до сих пор не было выполнено.

О МЕТОДИКЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИЗУЧЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ниже будут рассмотрены результаты кинетических исследований кислотно-основных процессов, протекающих в присутствии пленочных катализаторов. Простейшей моделью пленочного катализатора может служить твердое тело с гладкой поверхностью, смоченное раствором нелетучей кислоты. Наиболее детальному исследованию были подвергнуты именно эти простейшие модели.

В качестве носителей катализирующих пленок применялись трубочки из плавленого кварца и стекла.

Исследуемый катализатор обычно готовился следующим образом. Предварительно хорошо промытые и высушенные трубочки погружались в необходимый (2—20%) раствор нелетучей кислоты (H_3PO_4 или H_2SO_4). Через 2—4 часа раствор сливался, полученный катализатор после многократного встряхивания (с целью удаления отдельных капелек с поверхности) сушился током горячего очищенного воздуха. Просушенные и еще горячие трубочки загружались в реактор, из которого немедленно откачивался воздух. Если носитель предварительно хорошо был очищен, то нанесенная на его поверхность пленка кислоты располагалась равномерным слоем, о чем можно было судить, измеряя поверхностную электропроводность. В противном случае пленка разрывается, кислота собирается в отдельные капельки, поверхностная электропроводность резко падает. О количестве кислоты на поверхности и, следовательно, средней толщине пленки можно было судить, смывая после опыта кислоту с поверхности катализатора и оттитровывая полученный раствор. Укажем примерные масштабы отдельных величин, характеризующих методику эксперимента. Свободный объем реакторов имел величину порядка 1 л, геометрическая поверхность насадки составляла 0,7—1,5 м². Толщины пленок брались для исследования в пределах $5 \cdot 10^{6-}$—$5 \cdot 10^{-4}$ см.

Изучение процессов на модельных пленочных катализаторах проводились в статических условиях.

Так как исследованные реакции (димеризация, гидратация, гидрогалоидирование) отличаются простотой состава конечных продуктов и сопровождаются изменением числа молей, кинетика с большой точностью могла быть определена регистрацией давления в ходе превращения. Весьма существенно отметить, что рациональное исследование кинетики в

присутствии пленочных контактов немыслимо без стабилизации концентрации кислоты в каждом опыте.

В ряде опубликованных работ это элементарное требование не учитывалось, поэтому их научная ценность с точки зрения кинетики в значительной мере ограничена. Между тем этот вопрос нетрудно решить, если иметь в виду тот общеизвестный факт, что концентрация кислоты при каждой температуре однозначно определяется упругостью паров над ней. Во всех наших опытах заданная концентрация кислоты в пленке осуществлялась установлением в реакционном пространстве требуемой упругости пара H_2O. При использовании серной кислоты необходимые сведения были взяты из существующих таблиц [17]. Для фосфорных кислот в литературе не имелось интересовавших нас данных [18], поэтому пришлось выполнить соответствующие измерения. Применявшиеся реагенты практически не содержали примесей. Особое внимание было обращено на освобождение их от влаги.

КИНЕТИКА ДИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА НА ПЛЕНОЧНЫХ ФОСФОРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Известно, что в газовой фазе при температурах ниже 300° изобутилен практически не полимеризуется, так так энергия активации этого процесса равняется около 40 ккал/моль [19].

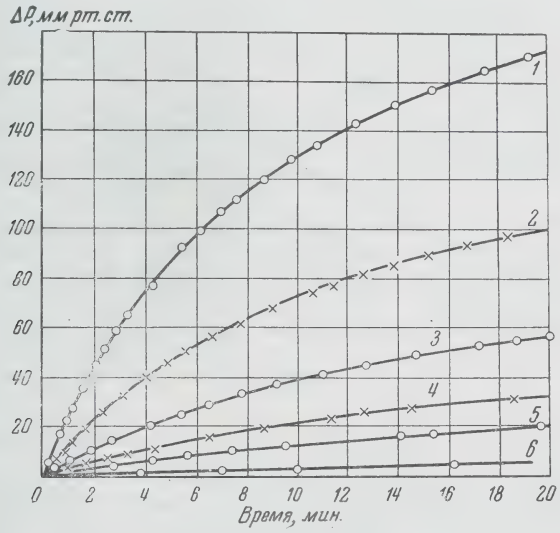


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации изобутилена на пленочном фосфорнокислотном катализаторе при 90°.

1—486 мм рт. ст.; *2*—329 мм рт. ст.; *3*—205 мм рт. ст.; *4*—143 мм рт. ст.; *5*—101 мм рт. ст.; *6*—50,5 мм рт. ст.

В присутствии катализаторов он полимеризуется уже при комнатной и даже при отрицательных температурах [20]. Поэтому мы предварительно испытали на активность сам носитель. Сколько-нибудь заметной реакции при этом не было обнаружено. Это дает основание считать, что наблюдающийся процесс полимеризации в присутствии пленочного катализатора (рис. 7) целиком обусловливается присутствующей на поверхности кислотой.

Приведенные кинетические кривые получены при температуре 90°, исходных давлениях изобутилена $p_м^0 = 50,5$; 101,5; 143, 205, 329 и 486 мм рт. ст.; свободный объем был равен 0,35 л; общее количество кислоты на поверхности кварца составляло 0,146 г ($S = 0,53$ м²); упругость паров воды 8,4 мм рт. ст., что соответствует 100% ортофосфорной кислоте в пленке.

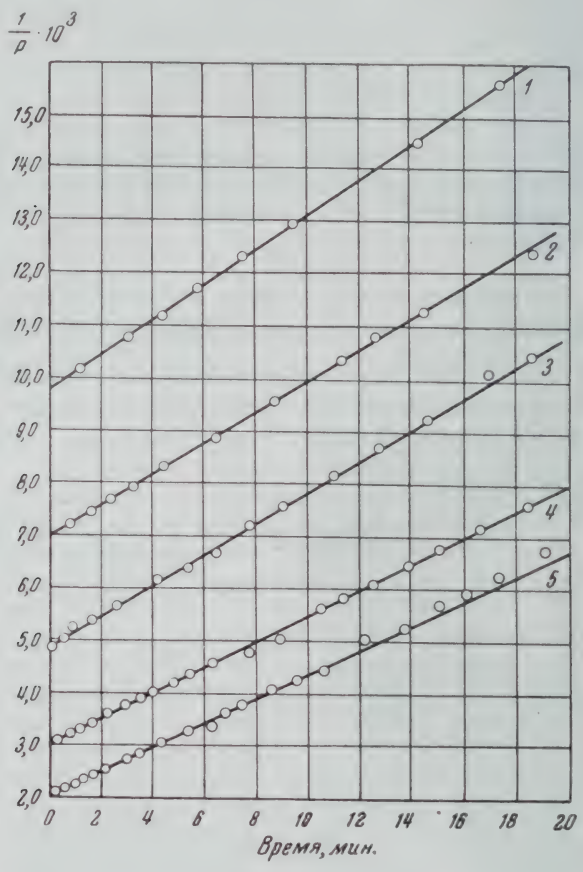


Рис. 8. Зависимость $\frac{1}{p} = f(t)$ при полимеризации изобутилена при 90°.

$p_м^0$: 1—101,5 мм рт. ст.; 2—143 мм рт. ст.; 3—205 мм рт. ст.; 4—329 мм рт. ст.; 5—486 мм рт. ст.

Анализ получающихся при этих условиях продуктов показал, что при степенях превращения вплоть до 0,5 происходит практически только димеризация; продуктами димеризации являются два бутлеровских [21] изомера (2,4,4-триметилпентен-1 и 2).

Если исключить из рассмотрения лимитирующее действие диффузии при столь тонких пленках, как $1,5 \cdot 10^{-5}$ см, то можно было ожидать, что протекание процесса опишется бимолекулярным уравнением:

$$\frac{dp_д}{dt} = -2\frac{dp_м}{dt} = kP_м^2 = k(p_м^0 - 2p_д)^2 = k(p_м^0 - 2\Delta p)^2, \qquad (2)$$

где $p^0_м$, $p_м$, $p_д$, Δp — соответственно, начальное давление мономера, текущие упругости мономера и димера и уменьшение давления в реакторе в ходе превращения.

Интегрирование уравнения (2) дает равенство: $\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} = kt$, удобное для проверки.

Оказывается, что действительно процесс довольно точно может быть описан уравнением (2), как это видно из рис. 8. Вместе с тем нельзя не отметить систематического уменьшения константы с повышением давления; это уменьшение константы достигает здесь 26% и не может быть объяснено ошибками опыта. Ниже мы остановимся более подробно на этих отклонениях. Для более четкого выяснения вопроса о лимитирующем действии диффузии были поставлены опыты с вариацией толщин катализирующих пленок. Кинетические измерения проводились при температуре 70°; $p^0_м = 100$ мм; $p_{H_2O} = 3$ мм рт. ст. ($\sim 100\%$ H_3PO_4).

При этом было установлено, что, по крайней мере до толщин пленок 10^{-4} см, скорость полимеризации изменяется прямо пропорционально количеству нанесенной на поверхность кислоты. Другими словами, константа скорости, отнесенная к весу кислоты, остается постоянной (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость константы скорости полимеризации изобутилена от количества присутствующей на поверхности фосфорной кислоты

$p^0_м = 100$ мм рт. ст.; $T = 70°$; $p_{H_2O} = 3$ мм рт. ст.

Количество H_3PO_4, Q, г	Константа скорости $\left[\frac{1}{мм \cdot мин.}\right]$ $k \cdot 10^4$	Объем реактора, V, л	$\frac{V}{Q} \cdot 10^4$	Средняя толщина кислотной пленки см × 10^4
0,132	1,19	0,965	8,64	1,06
0,565	7,52	0,800	10,65	4,52
0,835	8,65	0,965	10,00	6,66
1,468	16,1	0,965	10,58	11,7
2,24	17,75	0,965	7,65	18,0

(Следует оговориться, что величина константы скорости, выраженная в 1/мм·мин, меняется, как это следует из элементарных соображений, обратно пропорционально объему реактора. Поэтому для возможности сопоставления констант, найденных при различных V и Q, они во всех последующих опытах отнесены к 1 г катализатора и 1 л объема.)

Прямая пропорциональность между константой скорости и количеством кислоты свидетельствует о том, что в данном случае вся кислота, присутствующая на поверхности, участвует в катализе, и, следовательно, наблюдаемая ее каталитическая активность является максимально возможной для данной реакции при заданных условиях.

Возможность определять истинную, ничем не лимитируемую активность катализатора позволяет избежать ошибки при рассмотрении количественного влияния ряда параметров на каталитические свойства кислот. Особенно это касается таких параметров, как температура и концентрация кислоты.

Для исследования влияния концентрации кислоты на скорость в возможно более широком диапазоне на поверхность наносилось различное количество кислоты: 1,17 г для тех случаев, где скорость мала, и 0,216 г для больших скоростей. Концентрация регулировалась задаваемой упругостью паров воды. Связь между k_1 и p_{H_2O} при 70° иллюстрируется рис. 9.

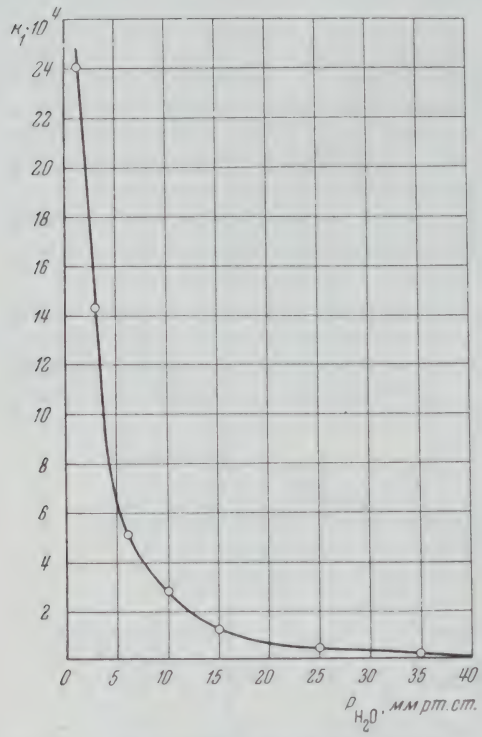


Рис. 9. Зависимость константы скорости полимеризации изобутилена от упругости паров воды над пленочным фосфорнокислотным катализатором при 70°

Из этого рисунка видно, что изменение упругости пара H_2O от 1 до 35 мм рт. ст. приводит к падению константы в 125 раз. Столь резкое падение скорости с увеличением P_{H_2O} трудно объяснить чем-либо иным, кроме изменения функции кислотности, которая, как известно, быстро убывает с уменьшением концентрации кислоты.

Сопоставление k_1 с H_0 (заметим, что значения H_0 для различных концентраций H_3PO_4 были нами измерены при 70°) привело к выводу о применимости уравнения $\lg k_1 = -BH_0 + \text{const}$ для гетерогенных кислотных катализаторов пленочного типа (рис. 10). Величина B в данном случае равна 2.

Несколько неожиданным, на первый взгляд, оказалось влияние температуры: при малых давлениях изобутилена, при которых хорошо удовлетворяется бимолекулярное уравнение, константа скорости уменьшается с повышением температуры, причем видимая энергия активации равна —5,4 ккал/моль. При изучении реакции в широком диапазоне изменения $p^0_м$ и T было установлено, что бимолекулярность наблюдается только при малых давлениях; с повышением давления изобутилена и повышением температуры порядок реакции уменьшается, доходя до нулевого. Начальная скорость w_0 в зависимости от $p_м$ в общем случае описывается уравнением

$$w_0 = \frac{Aa^2p_м^2}{(1+ap_м)^2}, \tag{3}$$

где A и a — константы.

О выполнимости уравнения (3) можно заключить из анализа рис. 11, где по осям ординат отложены величины $\frac{\sqrt{w}}{p}$ и $\sqrt{w}$, являющиеся новыми переменными уравнения (3), написанного в несколько измененной форме

$$\frac{\sqrt{w_0}}{p} = a\sqrt{A} - a\sqrt{w_0}$$

Три изображенные прямые относятся к различным концентрациям кислоты в пленке. Наклоны этих прямых характеризуют зависимость a от концентрации кислоты. Величина A для тех же случаев остается постоянной и, следовательно, не зависит от концентрации катализатора.

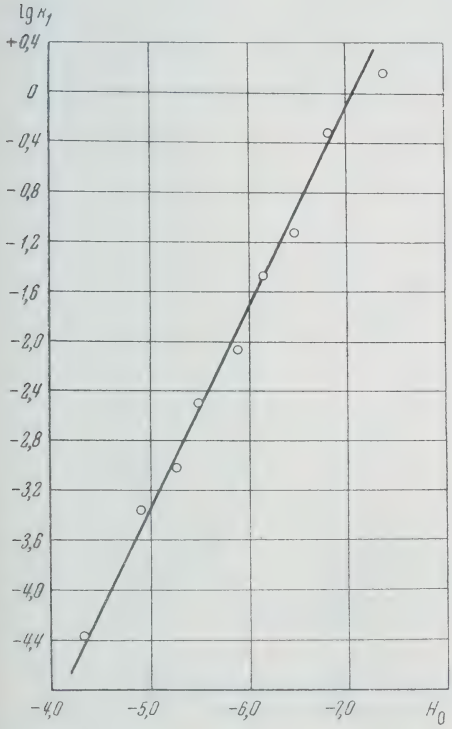


Рис. 10. Связь между константой скорости полимеризации изобутилена и функцией кислотности катализирующей среды (катализатор H_3PO_4) при 70°

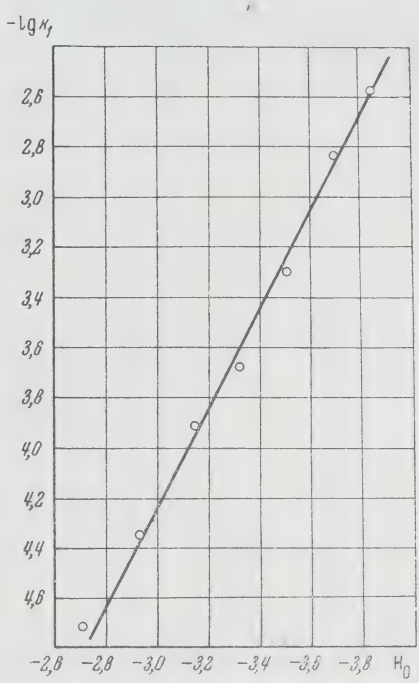


Рис. 10а. Связь между константой скорости полимеризации изобутилена и функцией кислотности сернокислого катализатора пленочного типа

Связь a с функцией кислотности описывается уравнением $\lg a = -H_0 + \text{const}$.

Количество кислоты, находящейся на поверхности носителя, увеличивает (пропорционально) только A и не влияет на a. Характер температурной зависимости A и a можно видеть из рис. 12, где по оси ординат нанесены логарифмы a и A, а по оси абсцисс — $\frac{1}{T}$. Вычисленные из наклона теплоты равны: $E_a = -13{,}35$ ккал/моль для a и $E_A = 20{,}7$ ккал/моль для A.

Нетрудно видеть, что E_A является истинной энергией активации процесса; E_a — теплота адсорбции реагента. В случае катализа 100% H_3PO_4 $\lg a = \frac{2910}{T} - 11{,}5$, $\lg A = 16{,}21 - \frac{4515}{T}$. Размерность первой величины выражена в $\left[\frac{1}{\text{мм}}\right]$; второй — в $\left[\frac{1}{\text{мм} \cdot \text{мин}}\right]$.

Теперь становится ясным, что наблюдаемая энергия активации должна быть различной в зависимости от того, при каких условиях производится

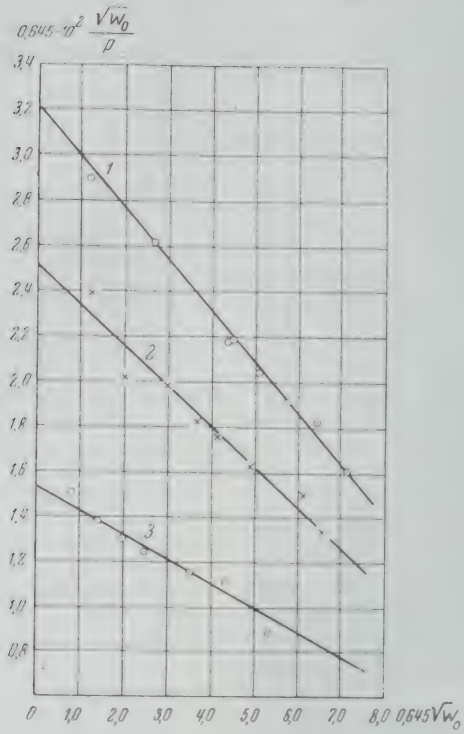


Рис. 11. Определение констант a и A в уравнении (3); катализатор — фосфорная кислота на кварце

1 — p_{H_2O} = 4,32 мм рт. ст. (69,7% P_2O_5); 2 — p_{H_2O} = 1,68 мм рт. ст. (72% P_2O_5); 3 — p_{H_2O} = 0,64 мм рт. ст. (72,8% P_2O_5)

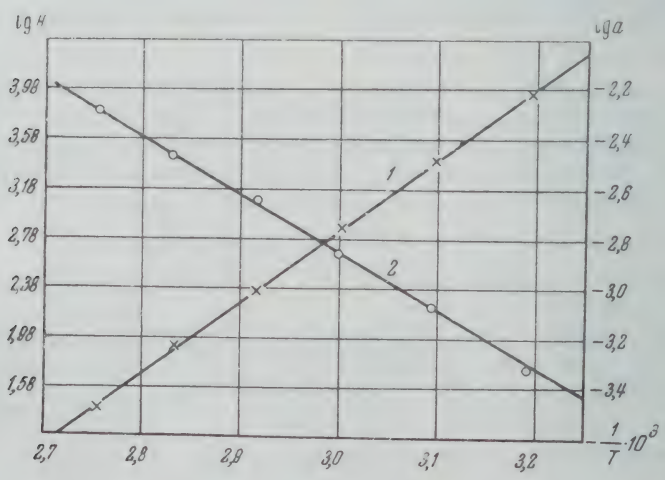


Рис. 12. Температурная зависимость констант a (кривая 1) и A (кривая 2)

изучение температурной зависимости. При малых давлениях и высоких температурах, когда $ap \ll 1$, $w_0 = Aa^2p^2$; $E_{эфф} = 20{,}7 - 2 \times 13{,}35 = -6$ ккал/моль. В случае, когда $ap \gg 1$, $w_0 = A$, $E_A = 20{,}7$ ккал/моль. В промежуточных случаях закон Аррениуса не выполняется, температурный коэффициент реакции будет возрастать по мере повышения давления. Таким образом, использование температурного ускорения реакции здесь связано с непременным повышением давления.

Заметим, что один из мощных факторов повышения активности кислотного пленочного катализатора за счет увеличения концентрации

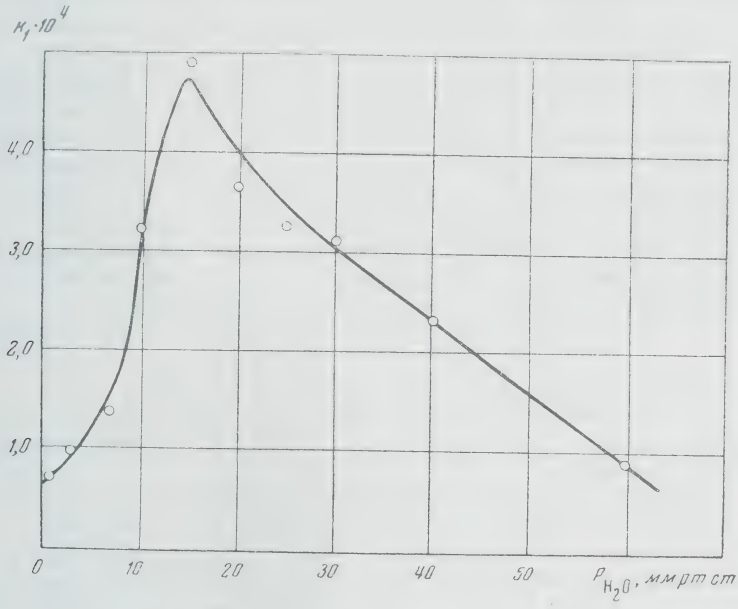


Рис. 13. Зависимость константы полимеризации изобутилена от упругости паров воды над катализатором (катализатор H_3PO_4) при 120°

кислоты (или уменьшения упругости паров воды) ограничен для фосфорных кислот определенным оптимумом (рис. 13). Этот оптимум определяется переходом кислоты в метаформу, функция кислотности которой значительно ниже, чем орто- и пирокислот.

Согласно литературным данным, максимум каталитической активности в зависимости от «степени сушки» наблюдается и для естественных алюмосиликатов [22].

СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛЕНОК СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Не останавливаясь подробно на исследовании кинетики в присутствии пленок H_2SO_4, ограничимся указанием на то, что в этом случае характер зависимостей k_1 от p, T и от количества кислоты на поверхности остается тем же, что для H_3PO_4. Более подробно остановимся на рассмотрении абсолютных величин констант скоростей.

Известно, что H_2SO_4 обладает значительно более высокими величинами H_0, нежели H_3PO_4 при сравнимых концентрациях.

В соответствии с этим можно было ожидать более сильного катализа.

Исследование $k_{бим}$ было проведено при 70° в следующем диапазоне концентраций: для H_3PO_4 от 84% ($H_0 = -3{,}55$) до 100% ($H_0 = -4{,}65$), для H_2SO_4 от 60% ($H_0 = -4{,}32$) до 83% ($H_0 = -7{,}87$). При этом $k_{бим}$ изменялось в пределах от $1{,}93 \cdot 10^{-5}$ до $241 \cdot 10^{-5}$ 1/мм·мин в первом случае и от $4{,}41 \cdot 10^{-5}$ до $14{,}3 \cdot 10^{-1}$ 1/мм·мин — во втором.

Из количественного сравнения констант можно видеть фундаментальную роль функции кислотности при кислотном катализе. Так, 83% H_2SO_4, имея функцию кислотности на 2,77 единицы больше, нежели у 100% H_3PO_4, является в то же время в 600 раз более каталитически активной.

Однако ожидаемых точных количественных соответствий между k и H_0 не наблюдается. Например, 60%-ная H_2SO_4 по активности должна была бы скорее соответствовать не 84%-ной H_3PO_4, как это наблюдается на опыте, а 100%-ной H_3PO_4. Между тем последней равноценна по активности 70%-ная H_2SO_4, функция кислотности которой $H_0 = -5{,}55$ (а не $-4{,}6$, как у 100%-ной H_3PO_4). Катализ 70%-ной серной кислотой был исследован особенно подробно. Найденные для нее из кинетических опытов константы a и A, входящие в уравнение $k_{бим} = Aa^2$, соответственно, равны $\lg a = \frac{3065}{T} - 11{,}625$; $\lg A = 16{,}96 - \frac{4800}{T}$ (см. эти же константы для 100% H_3PO_4).

Зависимость k_1 от H_0 для серной кислоты (см. рис. 10,а) также оказалась несколько иной ($B = 1{,}7$), нежели в случае H_3PO_4 ($B = 2$).

Вполне возможно, что эти не столь значительные несоответствия являются кажущимися.

Дело в том, что функции кислотности, которые приняты при определении B для H_2SO_4, определены при комнатной температуре. Между тем H_0 явно зависит от температуры. Так, у фосфорной кислоты, например, и абсолютная величина функции кислотности, и степень возрастания ее с ростом концентрации кислоты падают с повышением температуры.

Поэтому правильное значение коэффициента B в уравнении $k_1 = f(H_0)$ и истинное соответствие между k_1 и H_0 можно получить при использовании только тех значений H_0, которые найдены при температуре кинетических измерений.

Отметим, что равенство $B = 2$ для H_3PO_4 было получено при соблюдении этих условий.

Если использовать низкотемпературные величины H_0, что заведомо неверно, коэффициент B получается равным 1,85.

КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА И ГИДРАТАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Весьма интересные во многих отношениях реакции гидратации олефинов и дегидратации спиртов, относящиеся к классу кислотно-основных процессов, протекают с большей или меньшей легкостью в присутствии кислот разнообразных концентраций. Кинетика этих реакций изучалась главным образом в области разбавленных растворов кислот [23].

Катализирующие свойства концентрированных растворов практически не исследованы. Между тем проблема количественного определения этих свойств применительно к разложению спиртов и гидратации олефинов сопряжена с принципиальными трудностями.

Дело в том, что исходные и конечные продукты этих реакций, являющиеся сильными основаниями, исключительно резко изменяют функцию кислотности катализирующей среды. В первую очередь это относится к воде и спиртам, в сравнительно меньшей степени — к олефинам. Таким образом, эти реакции представляют собой типичный пример сильного воздействия реагентов на контактирующие свойства катализатора. Без учета последнего обстоятельства в сущности трудно разобраться в истинной кинетике и действительной активности исходного (свободного от продуктов) катализатора. С этой точки зрения также легко объяснимо часто встречающееся несоответствие между гидратирующим и дегидратирующим действием одного и того же контакта.

Кинетика синтеза спирта и его разложения на пленочных катализаторах изучалась нами по изменению давления в ходе превращения (падение в первом случае и рост — во втором). Применявшийся изопропиловый спирт абсолютировался металлическим кальцием или металлическим натрием.

Для сохранения практически одной и той же концентрации кислоты в пленке в течение всего хода превращения упругость паров реагентов бралась такой, чтобы количество воды, выделившейся (при дегидратации) или вошедшей в реакцию (при гидратации), было мало по сравнению с общим ее содержанием в катализаторе. В этом случае дифференциальное уравнение для скорости образования спирта

$$\frac{dp_{C_3H_7OH}}{dt} = k_1 p_{H_2O} p_{C_3H_6} - k_2 p_{C_3H_7OH}$$

вследствие сохранения условия $p_{H_2O} \approx \text{const}$ можно заменить уравнением для обратимой мономономолекулярной реакции

$$\frac{dp}{dt} = k_1 (p_0 - p) - k_2 p,$$

(где p — упругость паров спирта, p_0 — начальное давление пропилена), интегральная форма которого может быть записана в виде

$$\ln \frac{p_\infty}{p_\infty - p} = (k_1' + k_2)\, t. \qquad (4)$$

Этим же кинетическим уравнением может быть описано разложение спирта, если считать за p и p_∞ упругость паров пропилена в ходе и в конце превращения, соответственно.

Хотя при образовании (и разложении) спирта наблюдаемое изменение давления Δp не равно упругости образовавшегося (или разложившегося) спирта, но оно всегда пропорционально этим величинам. При этом коэффициент пропорциональности изменяется в зависимости от условий проведения опыта. Поэтому вместо уравнения (4) можно написать

$$\ln \frac{\Delta p_\infty}{\Delta p_\infty - \Delta p} = (k_1' + k_2)\, t. \qquad (4a)$$

Опыт показал, что это уравнение достаточно хорошо оправдывается и для прямой и для обратной реакции до значительных процентов превращения, если упругость паров реагентов (спирта или пропилена) не особенно велика. На рис. 14 приводятся полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых для разложения спирта при 117,5°, $p^0_{сп.} = 50$ и 100 мм рт. ст. в присутствии 84,3% H_3PO_4. Объем реактора равен 1,97 л; количество кислоты на поверхности 5,9 г — в расчете на 100% H_3PO_4.

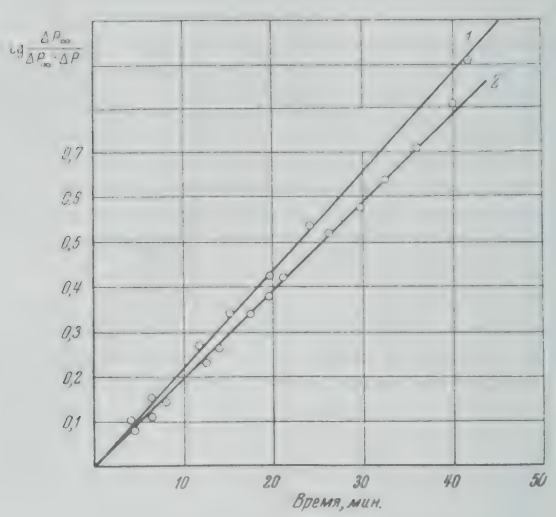


Рис. 14. Полулогарифмическая анаморфоза кинетических кривых разложения изопропилового спирта на фосфорнокислотном пленочном катализаторе: $p_{H_2O} = 206$ мм рт. ст.; 117,5°.

$p^0_{сп.}$: 1—50 мм рт. ст.; 2—100 мм рт. ст.

Из приведенных опытов видно, что константы, вычисленные из наклона прямых, несколько различаются в зависимости от того, каково было взято начальное давление спирта. Более подробное исследование этого явления показало, что константа скорости систематически уменьшается по мере возрастания начального давления. Это уменьшение, тем более резкое, чем ниже температура, достигает, например, при 100° 10-кратной величины при изменении начального давления паров спирта от нескольких десятков миллиметров ртутного столба до нескольких сотен (см. кривые рис. 15, на которых изображена зависимость константы скорости от начальной упругости паров спирта при 130 и 100°). Это служит свидетельством того, что функция кислотности, а следовательно, и активность катализатора сильно уменьшается по мере увеличения концентрации абсорбированного спирта в катализирующей пленке (концентрация абсорбированного спирта в кислоте достигает 10—20 мол. % для $p = 200$—500 мм рт. ст. при 100—130°).

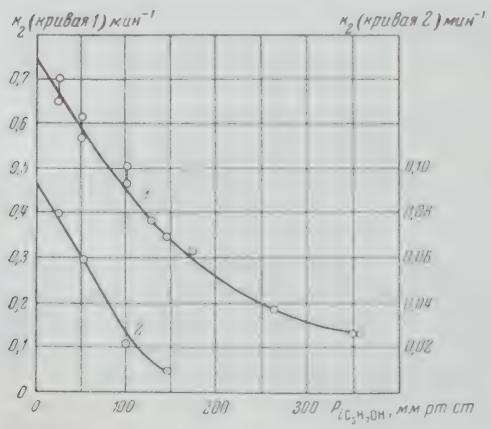


Рис. 15. Зависимость константы скорости(мин$^{-1}$) разложения изопропилового спирта от его упругости над катализатором; V колбы=1,97 л, кол-во к-ты 4,3 г.

1=130°; 2—100°

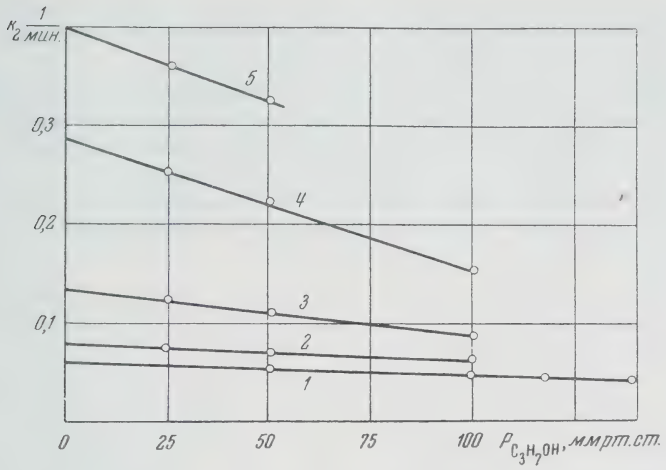


Рис. 16. Определение констант разложения изопропилового спирта при нулевой его упругости над катализатором при различных концентрациях кислоты. 117,5°, V колбы = 1,97 л, количество H_3PO_4 = 5,9 г.

1 — p_{H_2O} = 206 мм рт. ст. (84,3% H_3PO_4); *2* — p_{H_2O} = 172 мм рт. ст. (86,3% H_3PO_4); *3* — p_{H_2O} = 147 мм рт. ст. (88,8% H_3PO_4); *4* — p_{H_2O} = 84 мм рт. ст. (94,3% H_3PO_4); *5* — p_{H_2O} = 60 мм рт. ст. (95,2% HPO_4)

При подобных обстоятельствах для изучения зависимости $k_2 = f(H_0)$ становится невозможным использовать какие-либо иные константы кроме экстраполированных к нулевому давлению спирта. В данном случае экстраполяция может быть выполнена с хорошей точностью, так как при малых давлениях связь между k_2 и $p_{C_3H_7OH}$ практически линейная (см. рис. 16, где изображена зависимость k_2 от $p_{C_3H_7OH}$ для различных концентраций кислоты).

Функциональная связь между логарифмами констант, полученных путем экстраполяции, и соответствующих им H_0 выражается прямой линией с углом наклона 45° (рис. 17).

Это означает, что скорость разложения спирта изменяется пропорционально первой степени кислотности катализирующей среды.

В связи с отмечаемой зависимостью константы от начального давления спирта и практическим постоянством константы в ходе превращения может возникнуть законный вопрос о противоречивости подобного утверждения. Это было предметом специального исследования. Строго говоря, константа в ходе

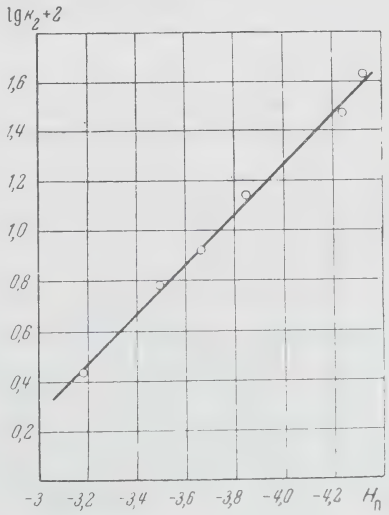


Рис. 17. Связь между константой скорости разложения изопропилового спирта и функцией кислотности пленочного катализатора $\lg k_2 = 0{,}99\ H_0 - 4{,}69$; 117,5°

превращения спирта несколько возрастает, но ее рост в значительной мере нивелируется образующейся водой, несколько разбавляющей кислоту в пленке и понижающей функцию кислотности.

При условии компенсирующей роли воды рост константы практически не заметен в двух случаях: 1) при малых начальных упругостях спирта и 2) при небольших процентах превращения, хотя и высоких $p_{C_3H_7OH}$. При больших давлениях и глубоких степенях превращения удается экспериментально наблюдать значительный рост константы (см. кривую рис. 18, представляющую собой полулогарифмическую анаморфозу кинетической

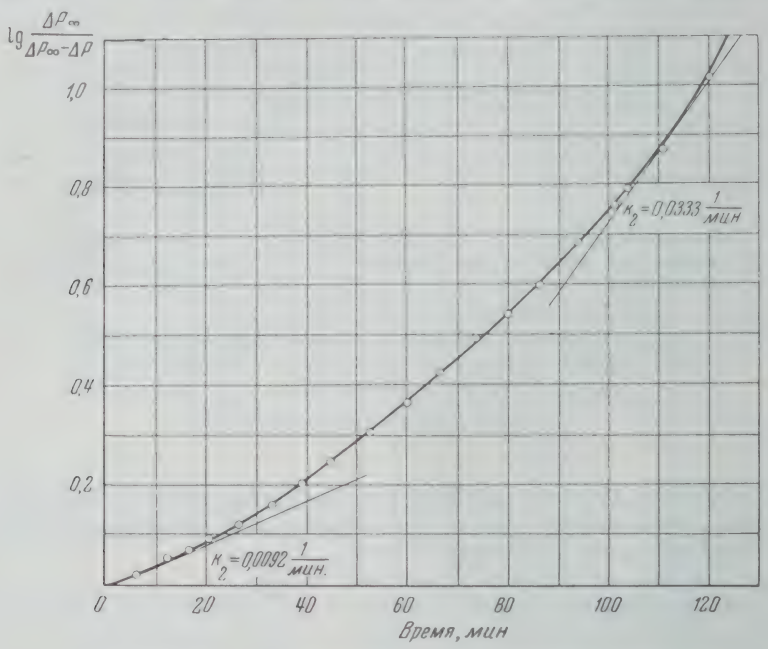


Рис. 18. Изменение константы скорости дегидратации изопропилового спирта в ходе превращения. 100°С. $p_{C_3H_7OH} = 146$ мм рт. ст. V колбы $= 1{,}97$ л, количество кислоты $= 4{,}3$ г

кривой для $p_{C_3H_7OH} = 146$ мм рт. ст. и 100°). Наблюдающийся в этом опыте рост константы только в 4 раза (от $0{,}0092 \frac{1}{мин.}$ при нулевом превращении до $0{,}0353 \frac{1}{мин.}$ при 90% превращении), а не в 10 раз, как это должно было бы быть согласно кривой *II* рис. 15, с количественной точностью объясняется изменением концентрации кислоты в пленке с 94,3 до 89% (H_3PO_4) вследствие выделившейся при реакции воды.

Исследование температурной зависимости скорости разложения было произведено при нескольких концентрациях кислот. Энергия активации в пределах ошибок эксперимента остается одной и той же для различных концентраций катализатора в пленке.

Константы, приведенные к 1 л объема и 1 г кислоты, имеют следующие значения:

для 84,3% H_3PO_4 $k_2 = 2{,}24 \cdot 10^{10}\, e^{-21300/RT} \left[\frac{1}{мин.}\right]$;

для 94,3% H_3PO_4 $k_2 = 4 \cdot 10^{10}\, e^{-20500/RT} \left[\frac{1}{мин.}\right]$.

Представлялось весьма интересным сопоставить активности пленочных катализаторов и обычных гетерогенных контактов типа алюмосиликатов. С этой целью кинетика разложения спирта была измерена на искусственном алюмосиликате, приготовленном по методу Гайера [24]. Такой контакт считается одним из весьма активных, по крайней мере, применительно к реакции полимеризации олефинов [25].

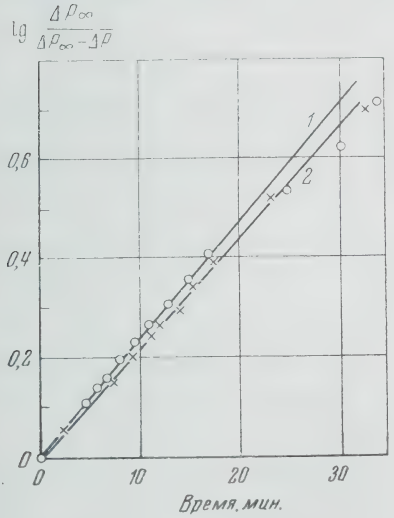


Рис. 19. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых образования изопропилового спирта при 117,5°.

p_{H_2O} = 206 мм рт. ст.; 2 — $p_{C_3H_6}$ = = 300 мм рт. ст.; 2—500 мм рт. ст.

Количество кислоты =3,9 г

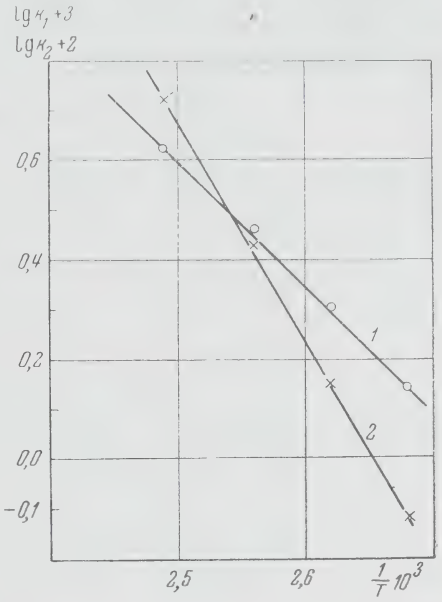


Рис. 20. Зависимость констант скоростей гидратации пропилена (k_1) и разложения изопропилового спирта (k_2) от температуры

$1 - k_1 = 6{,}3 \cdot 10^3 e^{-11400/RT} \frac{1}{\text{мин} \cdot \text{атм}}$;

$2 - k_2 = 4{,}5 \cdot 10^9 e^{-20200/RT} \frac{1}{\text{мин.}}$

Найденные константы скорости в интервале температур 204—296° могут быть выражены с удовлетворительной точностью уравнением $k_2 = 6{,}3 \cdot 10^8 e^{-21200/RT} \frac{1}{\text{мин.}}$. Из сравнения данных констант с полученными для пленочных катализаторов можно видеть, что 0,01 г ортофосфорной кислоты 94,3% концентрации равноценны по активности 2 л алюмосиликатного катализатора, содержащего 1% (вес) Al_2O_3. Если предположить, что в алюмосиликатном катализаторе активность обеспечивается также кислотностью, возникающей на поверхности в результате топохимического взаимодействия окиси алюминия с кремнеземом [26], причем число «подвижных» протонов близко к числу атомов алюминия, то можно судить о примерной силе образующейся кислоты.

В зависимости от двух крайних случаев распределения алюминия (весь на поверхности или рассеян равномерно по всему объему силикагеля) число молей образующейся на поверхности кислоты будет находиться в пределах порядка $4 \cdot 10^{-1} - 10^{-2}$. Так как каталитическое действие этой кислоты равнозначно 10^{-4} молям 94,3% H_3PO_4 с функцией

кислотности $H_0 = -4{,}2$, то «кислотность» первой должна быть на 2—3 порядка ниже [соответственно $H_0 = (-1) - (-2)$], чем у последней.

Подобной кислотной силой обладают самые слабые кислоты типа H_3O^+ в разбавленных растворах, алкоксониевые ионы при повышенной температуре, и т. п.

Результат едва ли можно считать неожиданным, если учесть малую диэлектрическую постоянную твердых тел.

В силу последнего обстоятельства вполне вероятно, что адсорбированные на поверхности сильные кислоты (HCl, HBr и др.) также будут вести себя, как слабые кислоты (см. об этом ниже).

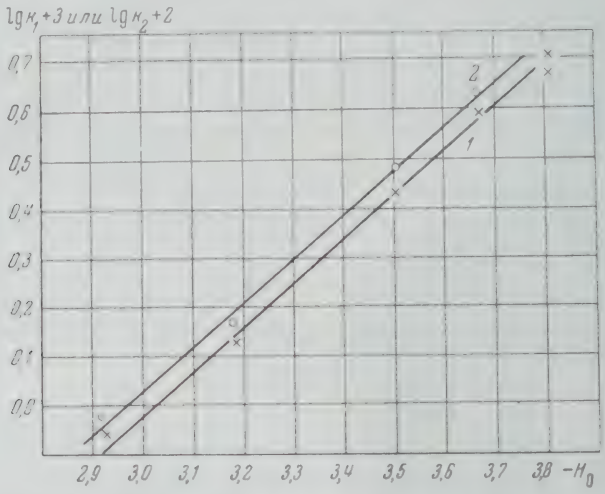


Рис. 21. Зависимость k_1 (кривая *1*) и k_2 (кривая *2*) от функции кислотности

Кинетика образования спирта в присутствии пленочных фосфорнокислотных катализаторов изучалась практически при тех же температурных условиях и H_0, что и разложение.

Анализ образующегося спирта по методу Кассара [27] показал справедливость отношения $p_{C_3H_7OH} = l\Delta p$, что давало нам право использовать уравнение (4а) для вычисления констант скоростей. Для примера приводим (рис. 19) полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых $\Delta p = f(t)$, полученных при 117,5°; $p_{C_3H_6} = 300$ и 500 мм рт. ст.; $p_{H_2O} = 206$ мм рт. ст. (84,3% H_3PO_4). До 70% превращения кинетические кривые удовлетворяют уравнению (4а), причем наклон прямых остается практически постоянным для различных давлений пропилена. Вычисляемые из наклона константы, представляющие собой суммарную величину $(k_1' + k_2)$, в сущности характеризуют константу разложения k_2, так как при всех исследованных нами условиях $k_1 p_{H_2O} \ll k_2$.

Для вычисления k_1 были использованы константы равновесия, заимствованные из литературных источников [28].

Для 84,3%-ной H_3PO_4 было найдено (рис. 20)

$$k_1 = 6{,}3 \cdot 10^3 \cdot e^{-11400/RT} \frac{1}{\text{мин} \cdot \text{атм}}; \qquad k_2 = 4{,}9 \cdot 10^9 e^{-20200/RT}.$$

Обратим внимание на равенство величин k_2, найденных из прямой и обратной реакции. Это свидетельствует о детальной обратимости процесса и

вместе с тем служит еще одним доказательством отсутствия существенного влияния пропилена на функцию кислотности среды при исследованных условиях. Наличие детальной обратимости позволяет значительно ограничить число мыслимых механизмов протекания процесса. Например, разложение спирта через эфирообразование не могло бы привести к детальной обратимости. Определение зависимости k_1 от H_0 было проведено при 117,5° в диапазоне концентраций фосфорной кислоты в идёнке от 72,52 до 89%. k_1, подобно k_2, растет прямо пропорционально кислотности среды (рис. 21).

КИНЕТИКА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА

В научной литературе, как это ни странно, не имеется сведений о кислотном катализе в таких типичных кислотно-основных процессах, как присоединение галоидоводородов к олефинам. Как будет видно из заключительной части доклада, кинетические закономерности в катализируемых кислотами реакциях, одним из реагентов которых является олефин, хорошо могут быть объяснены, если использовать идею о протекании процессов через ион карбония [29].

Реакции гидрогалоидирования олефинов помимо всего прочего интересовали нас с точки зрения возможности определения скоростей образования самих карбоний-ионов. В частности, в реакции гидрохлорирования пропилена мыслился следующий, как нам казалось, наиболее вероятный механизм превращения. При взаимодействии протона катализирующей среды с поглощенным из газовой фазы олефином образуется карбоний-ион: хлористый водород, являющийся довольно сильной кислотой, «диссоциирует» с образованием Cl^--иона; два разноименно заряженных иона быстро вступают в реакцию.

Естественно было ожидать, что при таком механизме превращения наиболее медленной является стадия образования карбоний-иона, вследствие чего наблюдаемая скорость реакции должна быть мономолекулярной. В действительности гидрохлорирование пропилена (а также и бутенов) протекает по строго бимолекулярному закону без каких-либо существенных отклонений.

На рис. 22 мы приводим кинетическую кривую, полученную при 100°; $p_{C_3H_6} = p_{HCl} = 250$ мм рт. ст. в присутствии 100%-ной H_3PO_4, и ее анаморфозу в координатах $\left(\frac{1}{p}, t\right)$; $p = p_0 - \Delta p$, где p_0 — исходное давление реагентов в эквимолекулярной смеси, Δp — изменение давления в ходе реакции.

Некоторое искривление прямой $\frac{1}{p} = f(t)$ при больших степенях превращения связано с обратимостью процесса (последняя явилась предметом специального исследования; в результате найдено: $\lg K_p = \left(\frac{3000}{T} - 5{,}9\right) \frac{1}{\text{атм.}}$

Если справедливо представление о весьма больших скоростях протекания ионных реакций типа $C_3H_7^+ + Cl^- = C_3H_7Cl$ в концентрированных растворах, то наблюдаемая бимолекулярность процесса с малой константой, казалось бы, исключает роль карбоний-иона в гидрохлорировании.

Приняв в качестве реагирующей формы олефина алкилкислоту (как это ранее постулировалось [1], например, для объяснения кислотно-каталитической полимеризации олефинов), можно было бы объяснить наблюдаемый порядок реакции, не исключая участия в превращении Cl^-.

Для установления роли алкилкислоты мы проделали следующие опыты. Перед каждым впуском реагирующей смеси $C_3H_6 + HCl$

катализирующая пленка предварительно насыщалась в большей или меньшей степени олефином.

Если бы образующаяся при этом алкилкислота была той формой олефина, через которую осуществляется кислотный катализ, то наблюдаемая скорость реакции, особенно в начале превращения, была бы тем больше, чем выше степень насыщения.

В действительности оказалось наоборот: скорость гидрогалоидирования при одинаковых давлениях HCl и C_3H_6 и прочих равных условиях тем меньше, чем больше предварительно было поглощено пропилена ки-

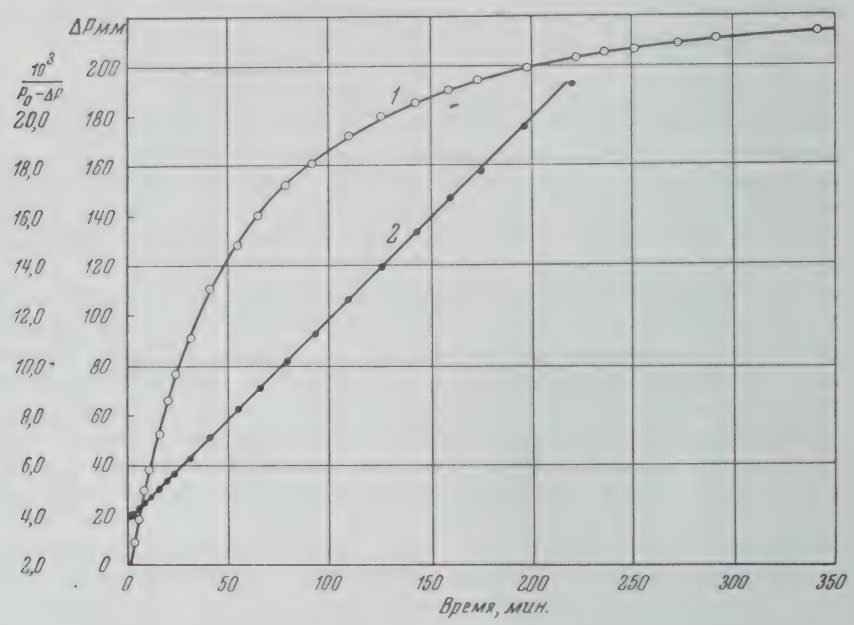


Рис. 22. Кинетическая кривая гидрохлорирования пропилена (кривая *1*) и ее анаморфоза (кривая *2*). 100°, $p_{HCl} = p_{C_3H_6} = 250$ мм рт. ст., V реактора=345 см³, количество кислоты = 0,89 г 100%-ной H_3PO_4

слотной пленкой. Процесс в каждом опыте довольно точно описывался бимолекулярным уравнением.

Количественная связь константы скорости с числом молей поглощенного пропилена выражается кривой рис. 23. Этот факт не дает основания рассматривать алкилкислоту в качестве активного промежуточного продукта при кислотном катализе.

Объяснение тормозящей роли алкилкислоты, повидимому, следует искать в уменьшении H_0, происходящем вследствие введения в кислотную пленку основания, каковым является олефин.

К сожалению, в настоящее время в нашем распоряжении не имеется прямых экспериментальных данных о характере изменения H_0 при разбавлении кислот их алкилпроизводными. Наблюдающаяся на опыте резкая зависимость скорости (рис. 24) от H_0 также является косвенным подтверждением участия в основном (лимитирующем) акте превращения карбоний-иона, а не алкилкислоты.

На представленном графике кривая *2* изображает функциональную связь между k_0 и p_{H_2O}; кривая *1* — $\lg k_0 = f(H_0)$. Характерной чертой реакций гидрохлорирования олефинов, так же как их полимеризации,

является низкое значение наблюдаемой энергии активации. В частности, для гидрохлорирования пропилена $E_н \simeq 5$ ккал/моль.

В заключение отметим, что при всех исследованных температурах (от 70 до 180°) процесс гидрохлорирования протекает по правилу Марковникова. Ни в одном случае не удавалось обнаружить продукта нормального строения.

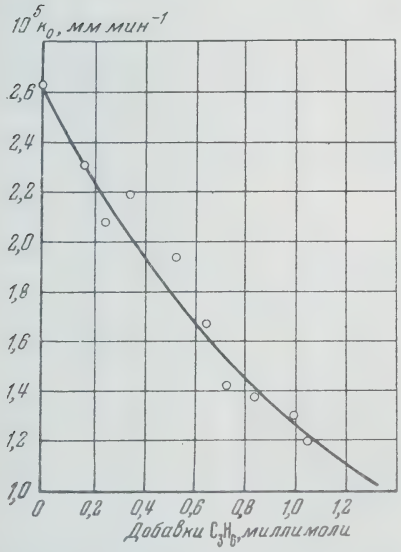


Рис. 23. Зависимость константы скорости реакции $C_3H_6 + HCl$ от количества C_3H_6, предварительно растворенного в пленке катализатора (H_3PO_4); 70°; $p_{H_2O} = 3$ мм рт. ст.; $p_{HCl} = p_{C_3H_6} = 300$ мм рт. ст. Константы приведены к одному грамму 100%-ной H_3PO_4 и 1 литру объема реактора

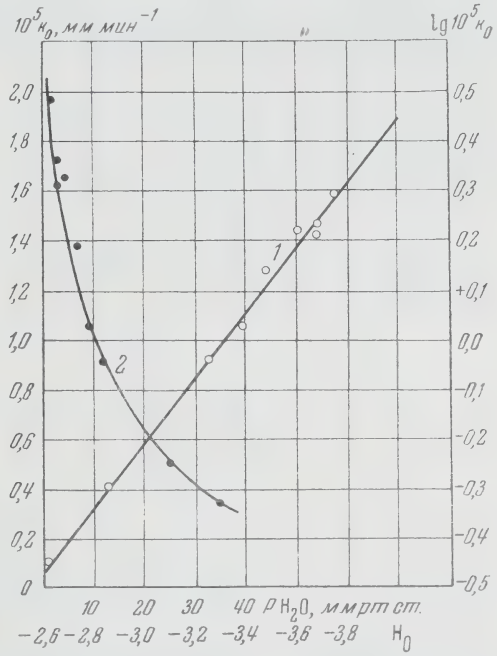


Рис. 24. Зависимость константы скорости гидрогалоидирования пропилена (кривая *2*) и логарифма константы скорости (кривая *1*) от P_{H_2O} и функции кислотности. Константы приведены к одному грамму 100%-ной H_3PO_4 и 1 литру объема реактора

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О КИСЛОТНОМ КАТАЛИЗЕ В ОБЛАСТИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ

Катализ твердыми кислотами и кислотами, адсорбированными в виде незаполненного монослоя, может рассматриваться как предельный случай пленочного катализа, когда толщина пленки доведена до молекулярного размера. При этом возникает вопрос: в какую сторону и в какой мере будет изменяться сила кислоты?

Мы полагаем, что наличие малой диэлектрической постоянной у большинства твердых тел приводит к скачкообразному уменьшению силы адсорбированной кислоты, а следовательно, и к снижению ее каталитической активности по сравнению с той, какую будет иметь та же кислота в жидкой фазе.

С этой точки зрения твердые кислоты должны быть, как правило слабыми. Эти же рассуждения, с другой стороны, приводят к выводу о том, что термодинамическая активность «подвижного» протона может

быть значительно увеличена благодаря даже небольшому повышению диэлектрической постоянной того пространства, которое окружает молекулу кислоты.

Местное увеличение диэлектрической постоянной могло бы быть достигнуто, например, путем адсорбции молекул, обладающих большим дипольным моментом. Для доказательства указанного предположения мы взяли реакцию гетерогенного разложения паральдегида в присутствии адсорбированного на поверхности кварца HBr [30].

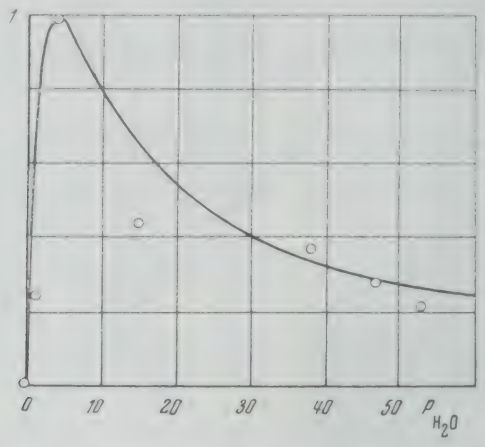


Рис. 25. Зависимость скорости разложения параацетальдегида от p_{H_2O} при постоянном содержании HBr на поверхности

Воспользовавшись тем обстоятельством, что некоторое количество HBr адсорбируется на кварце необратимо, мы изучили зависимость константы скорости разложения $(CH_3CHO)_3$ от упругости паров H_2O при постоянном содержании HBr на поверхности. Опыты были проведены при 65°, $p_{\text{паральд.}} = 30$ мм, $p_{H_2O} = 1{,}5$; 4; 15; 46,5; 53 мм. Оказалось, что действительно константа сильно возрастает в присутствии паров воды; так, при $p_{H_2O} = 4$ мм наблюдается 60-кратное увеличение k. Экспериментальная зависимость $k = f(p_{H_2O})$ представлена на рис. 25 кружками. Сплошная линия изображает теоретическую кривую, построенную в предположении, что скорость пропорциональна произведению поверхностных концентраций H_2O и $(CH_3CHO)_3$ при условии заполненного монослоя.

Второй пример, который может быть приведен в подтверждение той же гипотезы, касается каталитических свойств BF_3. Известно, что каталитические свойства BF_3 в жидкой фазе значительно улучшаются вследствие присоединения к нему молекул воды, спиртов, эфиров и т. п. Некоторые исследователи считают BF_3 даже каталитически не активным, до тех пор, пока он не образует комплекса с другими молекулами.

Исследуя кислотную полимеризацию изобутилена, мы попытались использовать эту реакцию в качестве индикатора для определения кислотной силы чистого BF_3 и его комплекса с H_2O в адсорбированном состоянии.

Практически дело сводилось к изучению константы скорости полимеризации изобутилена в присутствии чистого BF_3 в паровой фазе и его смесей с парами H_2O (табл. 2). Следует отметить, что в свежем реакционном сосуде пары чистого BF_3 оказывают сильное каталитическое дей-

Таблица 2

Зависимость константы скорости полимеризации изобутилена от упругости паров воды при постоянном давлении BF_3 в газовой фазе. $T = 70°C$; объем реактора $v = 0{,}35$ л; поверхность кварцевой насадки $S = 0{,}53$ м²

№ опыта	p_{BF_3} мм.	p_{H_2O} мм.	p изо-C_4H_8 мм.	Адсорбировано BF_3, молей, М	Константа скорости k, $\frac{1}{\text{мм. мин.}}$	$\frac{kv}{M}$	Примечание
4	20	0	50	—	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$		
5	20	0,57	50	—	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	1,0	Поглощение BF_3 найдено путем экстраполяции
6	21	1,5	50	—	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	1,05	
7	20	3,0	50	—	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,9	
8	21	4,4	50	$0{,}84 \cdot 10^{-4}$	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	6,45	
9	21	5,3	50	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	11,2	
10	20	0	50	$0{,}03 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	1,4	Адсорбция BF_3 определена с малой точностью
11	21	1,5	50		$5{,}5 \cdot 10^{-5}$		
12	21,5	1,95	50		$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	1,4	
13	20	1,95	77				
14	20	1,95	100				
15	20,2	1,95	200	$0{,}35 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,5	
16	20	1,95	254,5				
17	20	1,95	150				
18	20	7,3	50,5	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10,9	

ствие, снижающееся от опыта к опыту и достигающее в конце концов малой стабильной величины.

Повышенная активность BF_3 в первых опытах, повидимому, объясняется присутствием на поверхности кварца прочно адсорбированных молекул воды.

BF_3, действуя как мощный «осушитель», приводит в результате к полному или почти полному обезвоживанию поверхности. В опытах 4 и 10 катализ, повидимому, был связан уже с действием чистого BF_3.

Как видно из таблицы, введение в паровую фазу BF_3 увеличивает активность катализатора; так, при $p_{H_2O} = 7{,}5$ мм константа увеличивается примерно в 400 раз. Это не означает, что образующаяся при этом комплексная кислота протонного типа $BF_3 \cdot H_2O$ во столько же раз более активна, чем апротонная кислота BF_3.

Сила этих кислот в адсорбированном состоянии может быть охарактеризована соответствующей константой скорости, отнесенной к числу адсорбированных молей кислоты (см. седьмую графу табл. 2).

Оставляя в стороне вопрос о каталитической активности чистого BF_3, обратимся к случаю, когда последний действует в виде комплекса $BF_3 \cdot H_2O$. Оказывается, в этом случае приведенная константа не остается постоянной, она сильно увеличивается по мере возрастания поверхностной концентрации кислоты.

Рост удельной активности адсорбированной кислоты в зависимости от степени заполнения ею поверхности находит естественное объяснение, если полагать, что сближение молекул на поверхности приводит к увеличению диэлектрической постоянной в монослое.

Наблюдающееся на опыте прекращение роста удельной константы, когда на квадратном сантиметре поверхности кварца адсорбировано $1{,}1 \cdot 10^{16}$ —

$1{,}8 \cdot 10^{16}$ молекул $BF_3 \cdot H_2O$ (опыты 9 и 18), повидимому, связано с окончанием заполнения монослоя или началом формирования второго слоя.

Если воспользоваться реакцией полимеризации изобутилена в качестве индикатора для определения силы кислоты, то можно видеть следующее: максимальная активность, проявленная комплексом $BF_3 \cdot H_2O$ в адсорбированном состоянии, соответствует каталитической активности протонной кислоты, обладающей функцией кислотности, равной $-6{,}85$. Таким образом, в адсорбированном состоянии $BF_3 \cdot H_2O$ является гораздо менее сильной кислотой, чем в жидком, так как известно (из области гомогенного катализа), что моногидрат трехфтористого бора по активности примерно равноценен концентрированной серной кислоте ($H_0 \geqslant -10$).

Вне зависимости от того, справедливы или нет высказанные соображения о причине значительного изменения удельной активности адсорбированных кислот, из двух приведенных экспериментальных примеров вытекает, что в качестве меры каталитической активности твердых кислотных контактов не может быть, в общем случае, использована концентрация «подвижных» протонов, обычно легче всего определяемая опытным путем.

За количественный критерий каталитической активности должна быть принята величина, отражающая термодинамическую активность протона. По аналогии с жидкими кислотами такой величиной могла бы быть так называемая кислотность.

Однако экспериментальное определение кислотности поверхности очень сложное дело.

Предлагаемый в настоящее время индикаторный метод [37] является серьезным шагом вперед в разрешении этой проблемы. И все же нам представляется, что в качестве наиболее совершенного индикатора должна быть использована сама катализируемая реакция.

Выше мы показали на нескольких примерах, как это можно было бы в принципе осуществить. Та же идея применительно к растворам изложена в работе Пауля [38].

Однако за неимением достаточного экспериментального материала сейчас еще рано говорить о том, насколько правилен предлагаемый кинетический метод определения кислотности поверхности и насколько однозначны его результаты.

ДИСКУССИЯ
О МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЛЕНОЧНОГО ТИПА

Как уже говорилось выше, катализ на пленочных катализаторах с точки зрения интимного механизма не отличается от катализа гомогенного, протекающего в жидкой фазе.

Однако присущие ему как гетерогенному катализу дополнительные стадии, связанные с абсорбцией реагирующих веществ и сильно изменяющие наблюдаемую кинетику, должны рассматриваться также в качестве важнейших элементов механизма.

При рассмотрении механизма кислотно-каталитических превращений олефиновых углеводородов обычно в первую очередь возникает вопрос о реагирующей форме олефина и роли кислоты.

Из всего, что было предложено по этому поводу со времени Бутлерова и Бертло, можно отметить по крайней мере три оригинальные идеи:

1) Активной формой олефина является алкилкислота. Роль самой кислоты, следовательно, сводится к способности образовывать этот проме-

жуточный продукт в той или иной концентрации с определенной прочностью связи (А. М. Бутлеров [21], Бертло [31], Ипатьев, Фаркаш).

2) Олефин реагирует в своей исходной молекулярной форме благодаря присутствующей рядом молекуле кислоты, действующей в момент реакции как донор и одновременно как акцептор протона. Чтобы произошел легко акт катализа, молекула кислоты должна обладать определенными размерами (Туркевич и Смит [32]).

3) В качестве реакционноспособного соединения принимается так называемый ион карбония, являющийся продуктом кислотно-основного взаимодействия олефина с кислотой (Уитмор, Шмитц-Дюмонт и др. [33, 36]). Последняя гипотеза в настоящее время наиболее популярна. Факт существования иона карбония показан во многих работах [34], однако экспериментальных данных о его доминирующей роли в реакциях до сих пор не имеется.

В основу доказательства справедливости той или иной из указанных гипотез чаще всего берутся данные о характере и структуре получающихся конечных продуктов катализа.

В результате такого подхода к доказательствам оказывается невозможным отдать предпочтение какой-либо одной из гипотез.

Нам представляется, что суждение о механизме превращения по конечному результату без привлечения материала о динамике процесса не может вообще приводить к однозначному выводу.

Между тем кинетика реакций олефиновых углеводородов под действием концентрированных кислот почти не исследована. Что касается гетерогенного кислотного катализа, то отсутствие сколько-нибудь разработанной теории концентрированных растворов, недостаточность сведений об изотермах абсорбции олефинов кислотами и коэффициентах активности растворенных веществ сильно затрудняют трактовку результатов даже тогда, когда выполнены кинетические измерения. Рассмотрим отдельные стадии пленочного катализа. Олефин в пленке находится по крайней мере в трех формах: молекулярной, или физически растворенной, в ионизованном состоянии и в виде алкилкислоты.

Первая стадия — физическое растворение, повидимому, совершается очень быстро со скоростью конденсации паров. Поэтому во всех случаях за стационарную концентрацию растворенного олефина можно принять величину, находимую по закону Генри

$$c = K_{\text{г}}\, p = \frac{K'_{\text{г}}}{p_s}\, p,$$

где p — давление олефина над катализатором, p_s — его насыщающая упругость паров при данной температуре, а $K_{\text{г}}$ и $K'_{\text{г}}$ — константы.

Если рассматривать олефин как псевдооснование, то в общем случае скорость образования иона-карбония не может быть бесконечно большой, как, например, скорость взаимодействия истинных оснований и кислот.

Судя по тому, что при димеризации наблюдаемая кинетика носит бимолекулярный характер, равновесие $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftarrows \text{BH}^+$ (где B — олефин) устанавливается, как правило, быстрее, чем совершается лимитирующий акт.

В этом случае концентрация иона карбония может быть найдена из константы равновесия $K = \dfrac{a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}}\, a_{\text{H}^+}}$

$$c_{\text{BH}^+} = K \frac{a_{\text{H}^+} f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}\, c_{\text{B}},$$

где символы a означают термодинамические активности — олефина (В), протона (H^+) и иона карбония (BH^+); f_i — коэффициенты активности. Заменяя c_B на $K_г p$, получим

$$c_{BH^+} = KK_г \frac{a_{H^+} f_B}{f_{BH^+}} p_B.$$

Другими словами, концентрация иона карбония пропорциональна упругости паров олефина и функции кислотности среды. Обратим внимание на то, что здесь ион карбония рассматривается не как продукт переходного состояния (переходный комплекс), которому обычно приписывается то свойство, что его концентрация не зависит от температуры, а как устойчивое соединение с определенной теплотой образования.

Образование алкилкислоты протекает с довольно большой энергией активации, поэтому равновесие $B + HA \rightleftarrows BHA$ (HA — кислота) не обязательно успевает устанавливаться, если основной химический процесс олефинов совершается через алкилкислоту. Возьмем тот случай, когда это равновесие успевает установиться, тогда

$$c_{BHA} = K' K_г a_{HA} \frac{f_B}{f_{BHA}} \cdot p_B = K'' p_B$$

(K' — константа равновесия, выраженная через активности).

Зависимость K'' от концентрации кислоты, а следовательно, и от функции кислотности среды легко может быть определена экспериментально. Эта зависимость для пропилена и н. бутенов была нами изучена. Наклон прямой $\lg K'' = f(H_0)$ оказался равным 0,3—0,35.

Возникает вопрос: через какую из трех форм олефина, присутствующих в кислоте, совершается та или иная реакция олефина?

Наблюдаемый порядок реакции, так же как и характер конечного продукта, не может служить достаточным критерием при решении этого вопроса. Однако выбор, повидимому, можно сделать на основании экспериментального изучения зависимости константы скорости от функции кислотности (разумеется, при малых разбавлениях кислоты олефином).

Тот факт, что во всех изученных нами случаях константа скорости менялась пропорционально 1-й или 2-й степени кислотности среды, показывает на непременное участие в реакциях именно иона карбония. Такая зависимость k от кислотности не может быть согласована ни с механизмом Туркевича, ни с постулатом об участии в лимитирующем акте алкилкислоты. Наблюдаемые факты могут быть объяснены, если исходить из следующих предположений о механизме. Образование изопропилового спирта происходит по схеме:

1) Олефин быстро абсорбируется пленкой катализатора, при этом по закону Генри: $c_{C_3H_6} = K_г p_{C_3H_6}$, далее:

2) $C_3H_6 + H^+ \rightleftarrows C_3H_7^+$ (быстро);

3) $C_3H_7^+ + H_2O \rightarrow C_3H_7OH_2^+$ (медленно);

4) $C_3H_7OH_2^+ \rightleftarrows C_3H_7OH + H^+$ (быстро).

Скорость, отнесенная к единице давления паров воды, будет равна

$$w = AKK_г \frac{a_{H^+} f_{C_3H_6}}{f_{C_3H_7^+}} p_{C_3H_6} = k p_{C_3H_6},$$

где A — константа скорости наиболее медленной стадии процесса.

Отсюда следует, что зависимость константы скорости

$$k = AKK_{\text{г}} \frac{a_{H^+} f_{C_3H_6}}{f_{C_3H_7^+}} = A_0 e^{-E/RT} K_0 e^{+\frac{Q_{C_3H_7^+}}{RT}} K_{\text{г}} e^{\frac{\lambda_{C_3H_6}}{RT}} h_0$$

от кислотности должна быть линейной с углом наклона, равным 1, что и оправдывается опытом. Наблюдаемая энергия активации уменьшена против истинной на теплоту образования иона карбония и теплоту испарения чистого олефина. Та же схема, написанная в обратном направлении, будет характеризовать механизм разложения изопропилового спирта. Истинная энергия активации разложения

$$E = E_{\text{набл}} + \lambda_{C_3H_7OH} + Q_{C_3H_7OH_2^+} = 20{,}5 + 9{,}5 + Q_{C_3H_7OH_2^+} = 30 + Q_{C_3H_7OH_2^+}.$$

При гидрохлорировании пропилена

$$C_3H_6 = K_{\text{г}} p_{C_3H_6}; \quad c_{HCl} = K''_{\text{г}} p_{HCl}.$$

Элементарные акты:

1) $C_3H_6 + H^+ \rightleftarrows C_3H_7^+$ (быстро);
2) $C_3H_7^+ + HCl \rightarrow C_3H_7ClH^+$ (медленно);
3) $C_3H_7ClH^+ \rightleftarrows C_3H_7Cl + H^+$ (быстро).

Скорость

$$w = AKK_{\text{г}} K''_{\text{г}} \frac{a_{H^+} f_{C_3H_6}}{f_{C_3H_7^+}} p_{C_3H_6} p_{HCl}.$$

Ее зависимость от H_0, $p_{C_3H_6}$, p_{HCl} находится в удовлетворительном соответствии с опытными данными. Истинная энергия активации

$$E = E_{\text{набл}} + \lambda_{C_3H_6} + \lambda_{HCl} + Q_{C_3H_7^+};$$
$$E = 5 + 4{,}6 + 3{,}9 + Q_{C_3H_7^+} = 13{,}5 + Q_{C_3H_7^+} \text{ ккал/моль}.$$

Если принять за лимитирующий акт реакцию $C_3H_7^+ + Cl^- \rightarrow C_3H_7Cl$, то константа скорости не будет зависеть от H_0, что противоречит опытным данным. Наблюдаемая бимолекулярность процесса при полимеризации изобутилена может быть объяснена взаимодействием любой пары из трех присутствующих в пленке форм олефина. Мы отбрасываем все те случаи, в которых не участвует ион карбония. Следовательно, в принципе остаются три возможности; ион карбония реагирует с растворенным олефином, с алкилкислотой или, наконец, с другим ионом карбония.

Как это ни парадоксально звучит, но мы склоняемся к третьему варианту, так как не находим иного объяснения для экспериментально найденной зависимости $\lg k_{\text{бим}} = 2H_0 + \text{const}$. Кстати говоря, квадратичная связь константы с кислотностью наблюдалась на примерах разложения щавелевой, малоновой и других кислот, при полимеризации индола и скатола [36].

Основные стадии катализа полимеризации изобутилена могут быть написаны в виде

1) $p_{\text{изо-}C_4H_8} \rightleftarrows c_{\text{изо-}C_4H_8}$ (быстро); $c_{\text{изо-}C_4H_8} = K_{\text{г}} p_{\text{изо-}C_4H_8}$;
2) $\text{изо-}C_4H_8 + H^+ \rightleftarrows \text{изо-}C_4H_9^+$ (быстро);
3) $\text{изо-}C_4H_9^+ + \text{изо-}C_4H_9^+ \rightarrow \text{изо-}C_8H_{17}^+ + H^+$ (медленно);
4) $\text{изо-}C_8H_{17}^+ \rightleftarrows \text{изо-}C_8H_{16} + H^+$ (быстро);
5) $\text{изо-}C_4H_9^+ + A^- \rightleftarrows \text{изо-}C_4H_9A$ (быстро) — образование алкилкислоты.

Побочный процесс — образование алкилкислоты — приводит к изменению функции кислотности среды.

При малых $p_{\text{изо-}C_4H_8}$, когда влиянием алкилкислоты на H_0 можно пренебречь, скорость выразится

$$w = A\,(c_{\text{изо-}C_4H_9^+})^2 = AK^2K_{\text{г}}^2\left(\frac{a_{H^+}f_{iC_4H_8}}{f_{i\,C_4H_9^+}}\right)^2 p^2_{\text{изо-}C_4H_8} = K'h_0^2\,p^2_{\text{изо-}C_4H_8},$$

где h_0 — кислотность среды.

Наблюдаемая энергия активации

$$E_{\text{набл}} = E_{\text{ист}} - 2\lambda_{\text{изо-}C_4H_8} - 2Q_{\text{изо-}C_4H_9^+}.$$

Отсюда становится ясным, почему именно наблюдаемая энергия активации при всех реакциях олефиновых углеводородов за исключением гидратации имеет либо отрицательную величину, либо исчисляется несколькими калориями.

Уменьшение наблюдаемого порядка реакции с повышением давления изобутилена естественно связать с убылью свободной кислоты вследствие расхода ее на образование алкилкислот. Тогда максимальная степень алкилирования кислоты, происходящая при высоких давлениях олефина, должна привести к снижению порядка до нулевого значения, подобно тому как это происходит в гетерогенном катализе в случае полного покрытия поверхности адсорбированными молекулами реагента.

Если предположить, что в области концентрированных растворов:

1) донорами протонов являются только молекулы свободной кислоты, не израсходованные на образование H_3O^+ или алкилкислоты;

2) максимально возможная концентрация алкилкислоты $c_{HA} = c_{HA^0} - c_{H_3O^+}$, где c_{HA^0} — титруемая концентрация кислоты, то можно показать справедливость равенства:

$$c_{\text{изо-}C_4H_9^+} = \frac{KK_{\text{г}}\,h_0\,p_{\text{изо-}C_4H_8}}{1 + KK_{\text{г}}\,h_0\,\dfrac{1}{\alpha c_{HA}}\,p_{\text{изо-}C_4H_8}},$$

откуда скорость

$$w = \frac{A'\,\alpha^2 c^2_{HA}\,\dfrac{K^2\,K_{\text{г}}^2\,h_0^2}{\alpha^2 c^2_{HA}}\,p^2_{\text{изо-}C_4H_8}}{\left(1 + \dfrac{KK_{\text{г}}\,h_0}{\alpha^2 c_{HA}}\,p_{\text{изо-}C_4H_8}\right)^2} = \frac{Aa^2\,p^2_{\text{изо-}C_4H_8}}{(1 + a\,p_{\text{изо-}C_4H_8})^2}.$$

Здесь h_0 — кислотность среды в отсутствие алкилкислоты; α — степень ионизации алкилкислоты. Это уравнение сходно с экспериментально найденным. Температурный коэффициент константы a характеризует теплоту образования алкилкислоты из газообразного олефина и кислоты в пленке. E, находимая из температурной зависимости A, является энергией активации полимеризации изобутилена, когда реагент — чистая алкилкислота. Представляет ли она истинную энергию активации элементарного акта, решить в настоящее время трудно, поскольку неизвестна температурная зависимость степени диссоциации соответствующей алкилкислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Ипатьев. Журн. общ. химии, **6**, 327 (1936); Д. М. Рудковский, Г. Шевцова, Г. Немеллер. Пром. орг. химии, **3**, 332 (1937); Р. Р. Галле, Б. Н. Парфанович. Журн. прикл. химии, **19**, 1107 (1946); **19**, 1252 (1946); D. C. Weinert, K. G. Egloff. Petrol. Processing. **3**, 585 (1948); D.E.Langlois, I.E.Walkey. Third World Petrol. Congr., IV (1951).
2. И. Я. Постовский, С. П. Цикин. Журн. прикл. химии, **9**, 61 (1936); Ю. А. Битепаж. Журн. общ. химии, **17**, 199 (1947); А. П. Баллод, К. В. Топчиева. Усп. химии, **20**, 161 (1951); Б. А. Казанский, М. И. Розенгард. Журн. общ. химии, **13**, 304 (1943); М. И. Розенгард. Диссертация; Б. Л. Молдавский, Л. Бездель. Журн. общ. химии, **16**, 1633 (1946); К. Г. Миессеров. ДАН СССР, **87**, 627 (1952); A. Grenal. Ind. Eng. Chem., **41**, 1485 (1949).
3. С. З. Рогинский. Проблемы кинетики и катализа, вып. 6. М. Изд-во АН СССР, 1949, стр. 9.
4. L. P. Hammett. Physical organic chemistry. N. Y., 1940.
5. Сборник «Новые идеи в области катализа». М., Госхимтехиздат, 1932. Статья Г. М. Шваба.
6. В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов, Н. М. Чирков. ДАН СССР, **52**, 783 (1946).
7. Н. М. Чирков, М. И. Винник. ДАН СССР, **58**, 1697 (1947).
8. В. И. Гольданский, Н. М. Чирков. Журн. физ. химии, **20**, 1333 (1946); Acta physicochim. URSS, **22**, 363 (1947).
9. В. И. Гольданский, Н. М. Чирков. ДАН СССР, **58**, 1065 (1947); Н. В. Фок, В. И. Гольданский, Н. М. Чирков. ДАН СССР, **61**, 673 (1948).
10. С. Брунауэр. Адсорбция газов и паров. М., ИЛ, 1948.
11. Н. М. Чирков. Журн. физ. химии, **21**, 1303 (1947).
12. R. P. Bell, A. M. Lidwell, M. W. Vaughan-Jackson. J. Chem. Soc. 1792 (1936).
13. Г. М. Шваб. Катализ с точки зрения химической кинетики. М., Госхимтехиздат, 1934.
14. R. P. Bell. Acid base catalysis. Oxford, 1941.
15. V. Krieble. J. Am. Chem. Soc., **61**, 560 (1939); W. W. Elliott, D. Ll. Hammick. J. Chem. Soc., 3402 (1951).
16. R. P. Bell, A. H. Brown. J. Chem. Soc., 774 (1954); R. W. Taft. J. Am. Chem. Soc., **74**, 5372 (1952). А. И. Шатенштейн. Теория кислот и оснований. М., Госхимиздат, 1949.
17. Техническая энциклопедия, т. 5, 467. М., 1930.
18. И. А. Каблуков, К. И. Загвоздкин. Труды НИУИФ, № 110, 4 (1933).
19. М. В. Краузе, М. С. Немцов, Е. А. Соскина. Журн. общ. химии, **5**, 343 (1935).
20. С. В. Лебедев, Ю. А. Боргман. Журн. общ. химии, **5**, 1595 (1935).
21. А. М. Бутлеров. Избранные труды по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951; ЖРХО, **9**, 38 (1877); ЖРХО, **11**, 197 (1879).
22. Л. Г. Гурвич. ЖРФХО, часть хим., **47**, 823 (1915); С. В. Лебедев, Г. Е. Коблянский. ЖРФХО, часть хим., **61**, 2175 (1929); Я. М. Слободин. Журн. прикл. химии, **8**, 35 (1935); H. Heinemann, Lande, McCarter. Ind. Eng. Chem., **40**, 1224 (1948).
23. H. J. Lucas, W. F. Eberz. J. Am. Chem. Soc., **56**, 460, 1230 (1934); F. G. Ciapetta, M. Kilpatrick. J. Am. Chem. Soc., **70**, 639 (1948); C. R. Lucas, L. P. Hammett. J. Am. Chem. Soc., **64**, 1938 (1942); J. B. Levy, R. W. Taft, Jr. D. Aaron, L. P. Hammett. J. Am. Chem. Soc., **73**, 3792 (1951); **75**, 3955 (1953); F. M. Majewski, L. F. Marek. Ind. Eng. Chem., **30**, 203 (1938).
24. F. H. Gayer. Ind. Eng., Chem., **25**, 11 (1933).
25. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт. Изв. АН СССР, серия хим., 115 (1941).
26. M. W. Tammel, L. B. Ryland, L. D. Rampino, W. G. Schaffer. Third World Petrol. Congr., **4**, 191 (1951).
27. H. A. Cassar. Ind. Eng. Chem., **19**, 1061 (1927).
28. А. А. Введенский. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. М., Гостоптехиздат, 1949; А. В. Фрост. Химия твердого топлива, 8, 169 (1937).

29. F. C. Whitmore. Ind. Eng. Chem., **26**, 92 (1934).
30. Н. М. Чирков, И. В. Верещинский. ДАН СССР, **67**, 317 (1949).
31. Berthelot. Die chemische Synthese. **184**, Leipzig, 1877.
32. I. Turkewich, R. Smith. Journ. Chem. Phys., **16**, 466 (1948); Nature, **157**, 874 (1946).
33. F. C. Whitmore. Ind. Eng. Chem., **26**, 92 (1934); Chem. Eng. News, **26**, 668 (1948).
34. E. Grand. Bull. Soc. chim., **17**, 114 (1950); **15**, 668 (1948); A. G. Evans, I. A. G. Jones, G. Osborne. Trans. Far. Soc., **50**, 16 (1954); M. Kilpatrick, F. E. Liborsky. J. Am. Chem. Soc., **75**, 577 (1953); V. Gold, F. L. Tye. J. Chem. Soc., 2167 a. 2172 (1952); V. Gold, B. W. V. Hawes. J. Chem. Soc., 2102 (1951).
35. W. W. Elliott, D. Ll. Hammick. J. Chem. Soc., 3402 (1951); L. P. Hammett, Chem. Rev., **16**, 67 (1935).
36. O. Schmitz-Dumont, K. Hammann, A. Diebold, Ber., **71**. 1, 205 (1938).
37. Ch. Walling. J. Am. Chem. Soc., **72**, 1164 (1950).
38. M. Paul. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3813 (1950).
39. E. Heilbronner, S. Weber. Helv. chim. acta, **32**, 1513 (1949).

С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, Г. Д. ЛЮБАРСКИЙ,
Н. А. ЩЕГЛОВА и С. К. МЕРИЛЯЙНЕН

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ Н. БУТАНА И Н. БУТИЛЕНА

Одной из главных задач современной химической кинетики является выяснение зависимости между строением молекул и их реакционноспособностью. Количественную характеристику последней дают закономерности кинетики химических реакций. Весьма наглядные результаты может дать исследование кинетики идентичных реакций молекул, различающихся своим строением.

Для углеводородов фактором, в сильной мере определяющим их реакционноспособность, является наличие двойных связей C = C. Изучение кинетики одной и той же реакции различных углеводородов, отличающихся между собой наличием или отсутствием двойной связи, должно дать некоторые количественные характеристики влияния последней на реакционноспособность этих углеводородов. Разносторонний интерес с этой точки зрения представляет реакция отщепления водорода от молекул парафиновых и олефиновых углеводородов, сопровождающаяся образованием двойной связи.

Осуществление этой реакции с помощью катализаторов позволяет выявить свойства этих углеводородов, которые проявляются при образовании промежуточных поверхностных соединений с катализатором и отражаются в величинах кажущейся энергии активации реакции и кинетических зависимостях.

Мы исследовали кинетику реакций дегидрирования н. бутана в н. бутилен и н. бутилена в бутадиен в одинаковых условиях и на одном и том же катализаторе. При этом выявились заметные различия в кинетике этих двух реакций. Эти различия мы попытались связать с различиями в свойствах углеводородов и в первую очередь со свойствами двойной связи.

Кинетика обеих реакций исследовалась динамическим методом, путем варьирования скорости газового потока, концентраций компонентов и температуры. Варьирование концентраций осуществлялось разбавлением азотом.

Дегидрирование парафиновых углеводородов происходит с достаточной для измерений степенью превращения — при температуре выше 400°. Эти реакции протекают на катализаторе, состоящем из окиси хрома и окиси алюминия с достаточной степенью чистоты. Способы получения и свойства

хромоалюминиевых катализаторов в применении к дегидрированию углеводородов подробно описаны. При приготовлении катализатора мы придерживались методики, описанной в [1]. Методика исследования подробно описана в соответствующих статьях [2].

Кинетика дегидрирования бутана

Реакция дегидрирования бутана приводит к образованию смеси изомеров бутилена. Тепловой эффект реакции дегидрирования бутана при 25 в α-бутилен равен 30,1 ккал/моль, в β-*цис*-бутилен — 28,5 и в β-*транс*-бутилен — 27,45 ккал/моль.

Для выяснения возможности диффузионных искажений была исследована зависимость степени превращения от диаметра зерна катализатора. Было установлено, что степень превращения весьма мало меняется с изменением диаметра при значениях диаметра до 1 мм; таким образом, полученные данные на зернах размером 0,9 мм можно было отнести к истинной кинетике реакции.

Результаты основных измерений приведены в табл. 1. Данные для

Таблица 1

Начальная концентрация бутана, $c_1^0 \cdot 10^3$, моль/л	Время контакта, сек.	Степень превращения	Средняя скорость реакции, моль/л·сек·10^3	Константа скорости $k \cdot 10^2$
		460		
2,08	0,310	0,176	1,20	0,795
	0,155	0,116	1,56	0,797
	0,077	0,074	2,00	0,787
4,16	0,415	0,168	1,68	0,780
	0,206	0,108	2,17	0,750
	0,124	0,078	2,60	0,801
8,32	0,621	0,171	2,29	0,750
	0,310	0,115	3,09	0,797
		480		
2,02	0,303	0,271	1,82	1,66
	0,151	0,178	2,39	1,64
	0,100	0,137	2,96	1,60
4,05	0,403	0,266	2,67	1,70
	0,201	0,175	3,51	1,68
	0,120	0,133	4,46	1,79
	0,100	0,119	4,77	1,80
	0,075	0,095	5,10	1,66
8,09	0,403	0,210	4,20	1,63
	0,201	0,143	5,75	1,75
	0,120	0,100	6,70	1,61

Таблица 1 (продолжение)

Начальная концентрация бутана, $c_1^0 \cdot 10^3$, мол/ль	Время контакта, сек.	Степень превращения	Средняя скорость реакции, моль/л·сек·10^3	Константа скорости $k \cdot 10^2$
		500°		
1,97	0,126	0,0240	3,70	3,20
	0,073	0,178	4,77	3,31
	0,058	0,156	5,32	3,35
3,94	0,196	0,257	5,18	3,22
	0,098	0,176	7,10	3,44
	0,058	0,125	8,45	3,27
7,88	0,196	0,215	8,65	3,42
	0,098	0,142	11,40	3,43
	0,073	0,114	12,25	3,16

степени превращения бутана представляют собой средние величины из нескольких опытов.

Как показали расчеты, полученные результаты соответствуют следующей зависимости скорости реакции от начальной концентрации бутана и концентрации бутилена:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k\frac{c_1}{c_2^{0.5}}, \qquad (1)$$

где c_1 — концентрация бутана, c_2 — концентрация бутилена. Уравнение (1) соответствует торможению реакции ее продуктом — бутиленом.

Вычисленные по уравнению (1) значения константы скорости реакции приведены в последней графе табл. 1.

Как видно из этих данных, уравнение (1) хорошо выполняется. Вычисленные средние значения константы скорости удовлетворяют уравнению Аррениуса. Графический расчет кажущейся энергии активации дает значение 40±1 ккал/моль; предэкспоненциальный множитель равен $6{,}9 \cdot 10^9$ (рис. 1)[1].

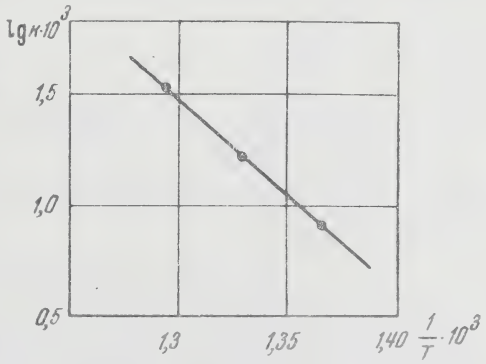


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции дегидрирования бутана от температуры

Для выяснения степени протекания обратной реакции были проведены опыты по гидрированию бутилена водородом. Опыты прово-

[1] Полученные нами значения близки к величинам, установленным Доддом и Ватсоном [3], также исследовавшими кинетику этой реакции на хромоалюминиевом катализаторе. Ими найдены значения энергии активации 36 ккал. Следует отметить, что это исследование было недостаточно прецезионным.

дились с эквимолярной смесью при разбавлении азотом. Результаты этих измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Гидрирование бутилена в эквимолярной смеси с водородом

t, °C	$p_2^0 + p_{H_2}^0$, атм.	Процент гидрирования
460	0,25	12,0
460	0,66	23,0
480	0,125	7,0
480	0,25	14,0
480	0,50	21,0

Уменьшение скорости дегидрирования бутана при прибавлении бутилена и водорода изображено на рис. 2. Сравнение двух кривых показывает сильное различие в действии этих двух веществ. В то время как незначительное прибавление бутилена вызывает резкое падение скорости реакции дегидрирования, соответствующее уравнению (1), прибавление водорода сравнительно слабо влияет на скорость этой реакции. Это показывает, что механизм тормозящего действия водорода, видимо, отличен от действия бутилена и связан главным образом с усилением обратной реакции. Не исключено, конечно, что водород также оказывает слабое тормозящее действие каталитического характера, т. е. вследствие вытеснения бутана с поверхности катализатора. Однако эффект этот в сравнении с тормозящим действием бутилена настолько мал, что он практически незаметен.

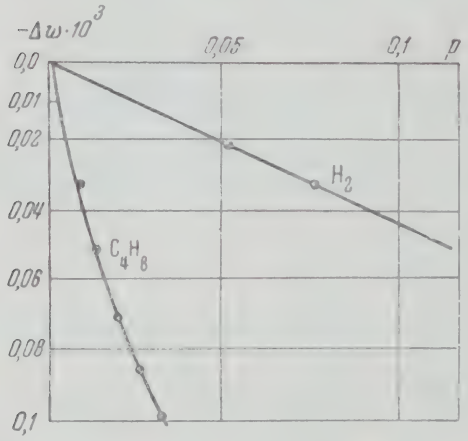


Рис. 2. Уменьшение скорости реакции дегидрирования бутана при добавлении водорода и бутилена; $T = 500°$

Кинетика дегидрирования н. бутилена[1]

Реакция дегидрирования бутилена приводит к образованию бутадиена. Тепловой эффект этой реакции вследствие эффекта сопряжения двойных связей несколько ниже теплового эффекта реакции дегидрирования бутана и составляет около 26 ккал/моль.

Особенностью реакции дегидрирования бутилена, сильно затрудняющей ее исследование, является узость интервала, в котором можно про-

[1] Кинетика этой реакции впервые была исследована А. Баландиным, О. Богдановой и А. Щегловой [4]. В этой работе были получены отличные от наших результаты. Однако вследствие различия в условиях, в которых исследовалась эта реакция в цитированной работе и нами, сопоставление результатов весьма затруднительно, и мы на этом здесь не останавливаемся.

изводить варьирование переменных. Ограничения связаны с приближением к равновесию, с одной стороны, и требованиями точности анализа, с другой. Поэтому варьирование времени контакта и концентраций веществ производилось в довольно узком интервале значений этих величин. Вследствие этого заключение о характере кинетики этой реакции приходится делать на основании данных, имеющих ограниченный характер.

Измерение скорости реакции дегидрирования бутилена производилось в интервале температур 450—500°.

Для выяснения возможности диффузионных искажений кинетики здесь также были проведены измерения с зернами катализатора разного размера.

Результаты показали, что изменение величины зерен от 0,9 до 2,6 мм не сказывается заметно на скорости дегидрирования бутилена. Таким образом, диффузионные искажения, видимо, не имеют места.

В табл. 3 даны результаты измерений при варьировании времени контакта. Приведенные значения степени превращения являются средними из 5—10 измерений.

Таблица 3

Время контакта, сек.	Степень превращения бутилена в бутадиен	Начальная концентрация бутилена в условиях опыта, моль/л $\times 10^3$	Средняя скорость реакции
	450°		
0,147	0,031	1,7	0,359
0,222	0,049	1,7	0,375
0,295	0,068	1,7	0,391
	475		
0,071	0,030	1,62	0,684
0,142	0,062	1,62	0,707
0,215	0,097	1,62	0,730
0,285	0,130	1,62	0,738
	500°		
0,071	0,064	1,57	1,420
0,139	0,113	1,57	1,275
0,206	0,165	1,57	1,258

В табл. 4 приведены данные, характеризующие превращение бутилена в бутадиен при варьировании начальной концентрации бутилена в газе. Значения степени превращения являются средними из 3—5 измерений. Установленные зависимости представлены графически на рис. 3 и 4.

Таблица 4

Время контакта, сек.	Начальная концентрация бутилена, моль/л. $c_2^0 \times 10^3$	Степень превращения бутилена	Средняя скорость реакции, $\times 10^3$	Константа скорости, $k \cdot 10^3$
		450°		
0,147	0,83	0,062	0,349	1,48
		475°		
0,147	0,82	0,117	0,649	2,74
0,140	1,56	0,067	0,747	2,75
0,143	4,76	0,026	0,865	2,48
		500°		
0,138	1,51	0,119	1,30	4,69
0,138	3,12	0,075	1,69	5,42
0,138	4,64	0,051	1,72	5,07

Рассмотрение результатов показывает, что скорость реакции мало зависит от начальной концентрации бутилена, т. е. порядок реакции близок к нулевому.

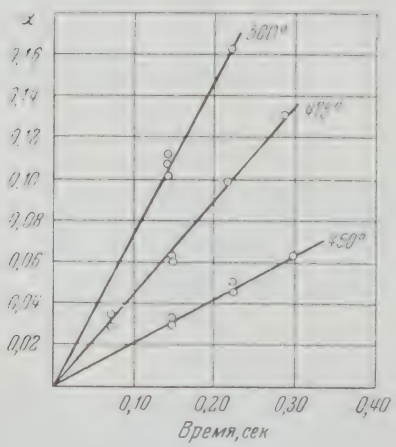


Рис. 3. Зависимость степени дегидрирования бутилена от времени контакта

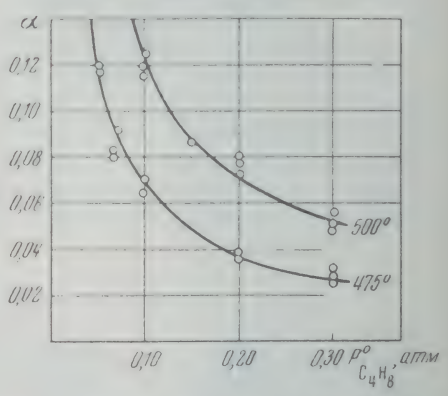


Рис. 4. Зависимость степени дегидрирования бутилена от начального парциального давления

Наблюдающаяся зависимость скорости реакции от давления бутилена приблизительно соответствует пропорциональности последней начальному давлению бутилена в степени 0,2. Так как эта зависимость весьма слаба, то величина этого показателя не может быть определена с большой точностью.

Было исследовано влияние водорода и бутадиена на скорость реакции. Влияние водорода исследовалось при 500°, так как только при этой температуре водород образуется при дегидрировании в количествах, которые можно дозировать с достаточной степенью точности.

Было установлено, что при дегидрировании бутилена торможение реакции водородом за счет адсорбции на катализаторе, повидимому, существенной роли не играет.

Добавление бутадиена в количествах, равных образующимся в обычных опытах, также заметно не влияет на скорость реакции[1].

Сопоставление кинетических и равновесных степеней превращения бутилена показывает, что в большинстве опытов степень превращения бутилена составляла 25—30 % от равновесных величин. Учитывая данные по гидрированию бутилена, а также опыты с добавками водорода, можно полагать, что в условиях, при которых проводились измерения, обратная реакция гидрирования бутадиена не играла существенной роли. Во всяком случае, учет ее в связи с малыми степенями превращения и связанной с этим невысокой абсолютной точностью измерений практически невозможен.

Как показали расчеты, скорость реакции удовлетворяет уравнению:

$$-\frac{dc_2}{dt} = kc_2^{0,2}, \qquad (2)$$

где c_2 — концентрация бутилена.

Константы скорости, вычисленные по уравнению (2), приведены в последнем столбце табл. 4.

На рис. 5 представлена зависимость константы скорости, рассчитанной по уравнению (3), от температуры. Как видно из графика, уравнение Аррениуса удовлетворительно выполняется. Вычисленная кажущаяся энергия активации составляет 27 ± 1 ккал/моль.

Таблица 5

t, °C	$k \cdot 10^3$	$k_0 \cdot 10^5$
450	1,48	2,20
475	2,65	2,00
500	5,14	2,26
		Среднее . 2,15·10⁵

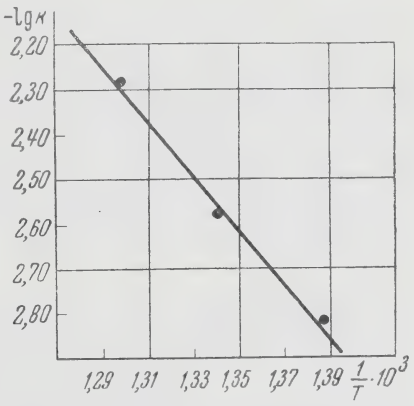


Рис. 5. Зависимость константы скорости дегидрирования бутилена от температуры

Вычисленные с этим значением энергии активации величины предэкспоненциального множителя (k_0), как это видно из табл. 5, сохраняют удовлетворительное постоянство.

[1] При 500° наблюдается некоторое снижение степени превращения бутилена при добавлении 10% бутадиена. Поскольку, однако, этот эффект невелик, трудно определить, чему он обязан: адсорбционному ли действию, т. е. тому, что бутадиен занимает часть поверхности катализатора, или обратной реакции. Полученные данные не

Вероятный механизм реакций

Основные данные о кинетике этих двух реакций приведены в табл. 6. Сопоставление данных показывает, что как самая форма уравнений кинетики, так и значения кажущихся энергий активации различны для обеих реакций.

Для сопоставления приведены также абсолютные значения скорости обеих реакций для приблизительно одинаковых условий. Как видно из этих данных, скорости реакций по абсолютной величине не очень сильно разнятся.

Также незначительно отличаются теплоты обеих реакций. Теплота дегидрирования β-бутилена в бутадиен составляет 26 ккал/моль; а теплота дегидрирования н. бутана в н. бутилен 27—30 ккал/моль (в зависимости от изомерной формы бутилена).

Таблица 6

Характеристика кинетики реакций дегидрирования	Бутана	Бутилена
1. Уравнение скорости реакции	$w_1 = k_1 \frac{c_1}{c_2^{0,5}}$	$w_2 = k_2 c_2^{0,2}$
2. Кажущаяся энергия активации	40 ± 1	27 ± 1
3. Предэкспоненциальный множитель	$6,9 \times 10^9$	$2,15 \times 10^5$
4. Скорость реакции при 500°, $p_0 = 0,11$—$0,12$ атм., $t = 0,13$—$0,14$ сек.	$3,7 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$

Учитывая идентичность обеих реакций, причину различий в их кинетике, повидимому, следует искать в особенностях взаимодействия с катализатором дегидрируемых углеводородов: н. бутана и н. бутилена[1].

Какие же выводы об этих особенностях можно сделать на основании кинетических данных?

Полученные результаты прежде всего показывают, что взаимодействие бутилена с катализатором значительно сильнее, чем взаимодействие с катализатором бутана.

Именно:

1) резкое торможение скорости дегидрирования бутана сравнительно небольшим количеством бутилена;

2) близость порядка реакции дегидрирования бутилена к нулевому, что указывает на сильную адсорбцию последнего катализатором;

3) кажущаяся энергия активации дегидрирования бутана на 12—13 кал больше кажущейся энергии активации дегидрирования бутилена, что может являться следствием большей теплоты химической адсорбции бутилена;

позволили найти какую-либо количественную зависимость скорости реакции от концентрации бутадиена. Поэтому вопрос о природе наблюдаемого эффекта остается открытым. Во всяком случае, такого резкого торможения скорости реакции, как это имеет место при торможении дегидрирования бутана бутиленом, здесь не наблюдается.

[1] Возможно, что имеется некоторое искажение кинетических уравнений вследствие обратных реакций. Однако, как показывает оценка, эти искажения не настолько велики, чтобы существенно сказаться на форме кинетических уравнений и энергии активации.

4) посторонние вещества (например, пары воды) сильно тормозят дегидрирование бутана и в то же время сравнительно слабо сказываются на дегидрировании бутилена.

Различие во взаимодействии этих углеводородов с катализатором естественно отнести за счет наличия в бутилене двойной связи C = C, так как различия в энергиях связей C — H у них сравнительно невелики.

Какие можно сделать выводы о характере образующихся при реакции дегидрирования поверхностных соединений с катализатором и о механизме самих реакций?

Как нам кажется, полученные результаты не дают оснований для вывода об одновременном отщеплении двух атомов водорода от молекулы углеводорода.

При таком механизме реакции трудно было бы объяснить столь значительную разницу в величинах кажущейся энергии активации (сопряжение двойных связей в бутадиене могло бы дать снижение этой величины для второй реакции максимум на 3—4 ккал) и нельзя было бы понять причину более сильной адсорбции бутилена в сравнении с бутаном.

Мало правдоподобно и предположение о различном механизме обеих реакций.

Повидимому, более вероятно предположение, что дегидрирование происходит путем последовательного отщепления атомов водорода с промежуточным образованием поверхностного соединения радикального типа.

Прочность связи такого радикала с катализатором может быть большей у олефина, аналогично упрочнению одинарной связи C — C, находящейся в соседстве с двойной связью в молекулах.

Вывод уравнения скорости обеих реакций

Представляет интерес выяснить, можно ли, исходя из такого общего предположения о механизме реакции и основываясь на известных свойствах хромоалюминиевого катализатора, вывести уравнения кинетики обеих реакций, находящиеся в согласии с опытом.

Активной дегидрирующей компонентой хромоалюминиевого катализатора, повидимому, является окись хрома, находящаяся на поверхности окиси алюминия. Кристаллическая решетка окиси хрома имеет ионный характер.

Как показало исследование магнитных свойств хромоалюминиевых катализаторов [5], при концентрации окиси хрома, меньшей приблизительно 10%, довольно резко возрастает зависимость магнитной восприимчивости от содержания окиси хрома.

Авторы этих исследований делают вывод, что при содержании окиси хрома, меньшем 10%, перестает существовать кристаллическая решетка последней, и окись хрома располагается на окиси алюминия в виде отдельных ионов Cr^{3+} и O^{2-} или групп ионов.

Поскольку примененный в данной работе хромоалюминиевый катализатор содержал менее 10% окиси хрома, можно предположить, что активными каталитическими центрами являются ионы хрома или кислорода, находящиеся на поверхности окиси алюминия.

Поскольку каталитические свойства ионов, сидящих на поверхности, должны сравнительно мало зависеть от рельефа этой поверхности, можно принять, что активная поверхность хромоалюминиевого катализатора является эффективно-однородной, что, видимо, вообще правильно для реакций, идущих на ионных катализаторах.

В соответствии с изложенной в цитированном докладе точкой зрения будем рассматривать реакцию дегидрирования как процесс, идущий через две стадии: 1) образование поверхностного радикального соединения и 2) его разрушение с образованием продуктов реакции.

Для вывода уравнений кинетики применим метод стационарных концентраций поверхностных соединений.

Согласно сказанному, при дегидрировании бутана предполагаются следующие стадии, включающие вторую реакцию:

$$1.\quad C_4H_{10} + K \xrightarrow{k_1} [C_4H_9]K + [H]K.$$

$$2.\quad [C_4H_9]K \xrightarrow{k_2} C_4H_8 + [H]K.$$

$$3.\quad C_4H_8 + K \xrightarrow{k_3} [C_4H_7]K + [H]K.$$

$$4.\quad [C_4H_7]K \xrightarrow{k_4} C_4H_6 + [H]K.$$

$$5.\quad 2[H]K \xrightarrow{k_5} H_2 + K.$$

Здесь [ ]K обозначает соответствующее поверхностное соединение. Учитывая, что водород не тормозит реакции дегидрирования, можно принять, что $k_5 \gg k_2$ и $k_5 \gg k_4$. В принятых приближениях уравнения скоростей элементарных стадий будут следующие:

$$1.\quad -\frac{dp_1}{dt} = k_1\theta_0 p_1. \tag{3}$$

$$2.\quad \frac{dp_2}{dt} = k_2\theta_1 - k_3\theta_0 p_2. \tag{4}$$

$$3.\quad \frac{dp_H}{dt} = k_2\theta_1 + k_4\theta_2. \tag{5}$$

Здесь: k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скорости элементарных стадий; p_1, p_2, p_H — парциальные давления бутана, бутилена и водорода, соответственно; θ_1 — доля поверхности катализатора, занятая бутаном; θ_2 — то же — бутиленом; θ_0 — доля свободной поверхности; t — время.

Из условий стационарности процесса

$$k_1\theta_0 p_1 = k_2\theta_1 \quad \text{и} \quad k_3\theta_0 p_2 = k_4\theta_2$$

получаем уравнение скорости дегидрирования бутана

$$w_1 = \frac{k_1 p_1}{1 + \frac{k_1}{k_2} p_1 + \frac{k_3}{k_4} p_2}. \tag{6}$$

Рассматривая аналогичным образом последние три реакции приведенной схемы, получаем для скорости дегидрирования бутилена

$$w_2 = \frac{k_2 p_2}{1 + \frac{k_3}{k_4} p_2}. \tag{7}$$

В уравнении (6) член $\frac{k_3}{k_4} p_2$ передает торможение скорости реакции бутиленом.

Основные допущения, лежащие в основании вывода уравнений (6) и (7), таким образом, сводятся к следующему:

1) поверхность катализатора рассматривается как эффективно одно-

родная в том смысле, что на любом участке каталитической активной поверхности скорость реакции предполагается одинаковой;

2) под степенью заполнения поверхности подразумевается часть каталитически активной поверхности, занятой поверхностным соединением соответствующего углеводорода;

3) реакции рассматриваются как процессы, состоящие из двух последовательных элементарных стадий, протекающих стационарно: образования и разрушения поверхностного соединения.

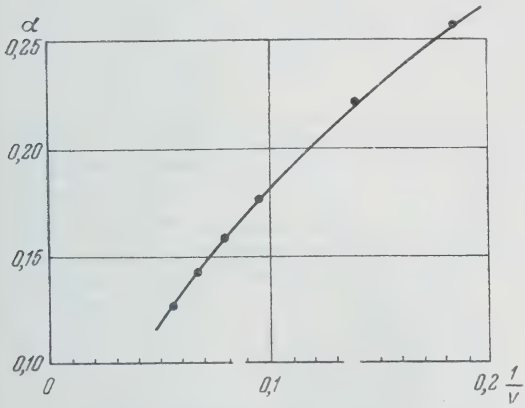


Рис. 6. Проверка уравнения (6) для дегидрирования бутана; кривая рассчитана по уравнению; точки — экспериментальные данные (усредненные значения степени превращения). $T = 500°$

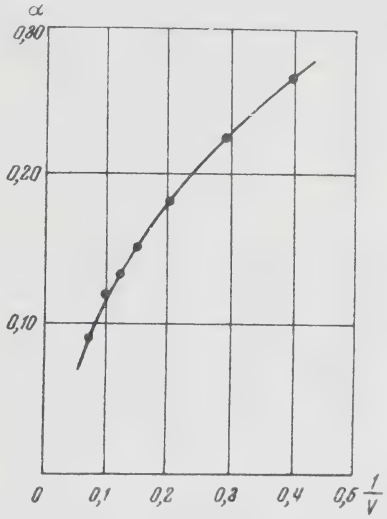


Рис. 7. То же, $T = 480°$

Значения k_1, k_1/k_2 и k_3/k_4 были вычислены из данных, относящихся к опытам с добавками и без добавок бутилена. Вычисленные величины констант приведены в табл. 7.

Таблица 7

t, °C	p_1^0	k_1	k_1/k_2	k_3/k_4
500	0,25	8,2	3,8	
	0,50	9,6	3,8	100
480	0,5	4,3	4,4	
	0,50	5,1	4,4	110
460	0,25	1,8	1,9	
	0,50	2,1	1,8	120

С этими значениями были рассчитаны зависимости степени превращения бутана от величины скорости потока по уравнению (6). Результаты расчета приведены на рис. 6 и 7. Кривые рассчитаны по уравнению (6); точки — экспериментальные данные.

Как видно на рисунке, расчет показывает удовлетворительную выполняемость уравнения (6).

Подставив в (7) опытные значения p_2^0, α и t и решив получающуюся при этом систему алгебраических уравнений, получаем значения k_3 и k_4 для второй реакции. Результаты расчета приведены в табл. 8.

Таблица 8

t, °C	p_2^0, атм.	k_3	$k_4 \cdot 10^2$	k_3/k_4
450	0,05 и 0,10	2,49	2,55	98
475	0,05 и 0,3	3,32	5,54	60
475	0,10 и 0,3	3,02	5,56	54
500	0,10 и 0,30	3,98	11,50	34

На рис. 8 приведены кривые, выражающие зависимость скорости дегидрирования бутилена в бутадиен от начального парциального давления бутилена. Кривые рассчитаны по уравнению (7), точки — опытные величины. На графике видна хорошая выполняемость уравнения (7).

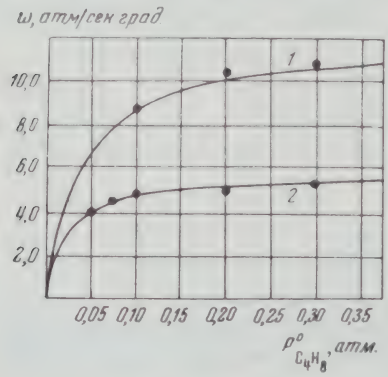


Рис. 8. Проверка уравнения (7) для дегидрирования бутилена; кривые рассчитаны по уравнению; точки — экспериментальные данные

1 — 500°, 2 — 475°

Интересно отметить, что значения отношения k_3/k_4, вычисленные по уравнениям (6) и (7) из данных для различных реакций, близки по порядку величины, что согласуется с предположением об идентичности механизма реакций дегидрирования бутана и бутилена.

Таким образом, кинетика обеих реакций может быть истолкована, исходя из единой схемы механизма дегидрирования этих углеводородов.

Уравнения кинетики, приведенные в табл. 6, повидимому, следует рассматривать как выражения, аппроксимирующие уравнения (6) и (7).

Сопоставление величин абсолютных скоростей реакции, а также отмеченных выше свойств поверхностных соединений бутана и бутилена качественно согласуется с вычисленными значениями констант скоростей элементарных стадий.

Как это видно из табл. 6, скорость дегидрирования бутана больше скорости дегидрирования бутилена. В действительности самый процесс дегидрирования должен протекать еще быстрее, поскольку величина, приведенная в таблице, отражает торможение реакции бутиленом.

В то же время можно полагать, что скорость первой стадии, т. е. образование поверхностного соединения, больше в случае бутилена, поскольку оно сопровождается бо́льшим положительным тепловым эффектом. Поэтому более медленной стадией в этой реакции должно быть разрушение поверхностного соединения, что следует также из того, что оно более прочно, чем в случае бутана. Отсюда следует, что соотношение k_3/k_4

должно быть больше отношения k_1 / k_2, что согласуется со значениями этих отношений, вычисленными по уравнению (6) и приведенными в табл. 7.

В заключение отметим, что величины истинной энергии активации для обеих реакций могут и не разниться столь значительно, как это имеет место для значений кажущейся энергии активации.

ВЫВОДЫ

1. Установлены значительные отличия в кинетике реакций дегидрирования н. бутана и н. бутилена, а именно: различная форма кинетических уравнений, существенная разница в величинах кажущейся энергии активации.

Эти различия указывают на значительные отличия во взаимодействии этих веществ с катализатором, а именно: значительно более сильное взаимодействие н. бутилена. Основная причина этого, повидимому, заключается в наличии двойной связи C = C в молекуле бутилена.

2. Рассмотрение данных показывает, что вероятнее всего механизм реакций состоит в образовании промежуточных поверхностных соединений типа радикалов и последующего отщепления от них второго атома водорода.

Выведенные исходя из такой схемы, а также из предположения об эффективной однородности активной поверхности катализатора уравнения кинетики обеих реакций находятся в удовлетворительном согласии с опытом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Archibald, Greensfelder. Ind. Eng. Chem., 37, 356 (1945).
2. Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен, С. Я. Пшежецкий. Журн. физ. химии, 28, № 7 (1954); Н. А. Щеглова, С. Я. Пшежецкий. Журн. физ. химии, 28, № 7 (1954).
3. Dodd, Watson. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 42, 263 (1946).
4. А. А. Баландин, О. Богданова, А. Щеглова. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 497 (1946).
5. Eichens, Selwood. J. Am. Chem. Soc., 69, 1590 (1947); 70, 2271 (1948).

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и Н. И. ЕРШОВ

РОЛЬ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВОЙ СМЕСИ В ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

В основе каталитических реакций гидроконденсации окиси углерода с олефинами [1] и гидрополимеризации олефинов в присутствии малых количеств окиси углерода [2,3] лежит активное действие поверхностных метиленовых радикалов. Эти реакции, тесно связанные между собой по исходным реагентам и механизму, были открыты в результате длительного изучения каталитического гидрирования окиси углерода в высшие углеводороды и механизма этого процесса [4]. Эти три процесса генетически родственны, и два первых глубоко вскрывают механизм каталитических реакций, имеющих место при протекании последнего.

Ранее было экспериментально показано [4], что каталитическое гидрирование окиси углерода в углеводороды идет с промежуточным образованием метиленовых радикалов. На основании предположения, что метиленовые радикалы полимеризуются на поверхности контакта по дублетному механизму в соответствии с принципом сохранения валентного угла при катализе и адсорбции [5], был сделан вывод, что этилен, добавленный к исходной смеси окиси углерода и водорода, должен легко включиться в этот процесс образования углеводородов. Это предположение полностью подтвердилось.

Таким образом, была осуществлена реакция каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами, которая, следовательно, может рассматриваться как модель реакции полимеризации метиленовых радикалов на поверхности гетерогенного катализатора. Смесь окиси углерода и водорода является источником метиленовых радикалов, образующихся по реакции

$$CO \xrightarrow{+H_2} \underset{\text{оксиметилен}}{CHOH} \xrightarrow{+H_2} \underset{\text{метилен}}{CH_2} + H_2O.$$

Поэтому в отсутствие водорода не наблюдается реакции каталитической конденсации окиси углерода с олефинами [6], что видно на рис. 1.

Эти метиленовые радикалы являются не только материалом для построения конечных углеводородов, но и инициаторами указанных выше реакций. Поэтому даже малейшие примеси окиси углерода в смеси олефинов и водорода уже вызывают в некоторой степени реакцию гидрополимеризации олефинов, в то время как при полном и тщательном элиминировании окиси углерода этот процесс не имеет места, а происходит

лишь гидрирование олефина. Это наблюдается как в опытах с этилен-водородной смесью [2], так и при замене этилена на его гомологи, на пропилен и бутилен [7]. Экспериментально было показано, что концентрация и соотношение отдельных компонентов в исходной газовой смеси

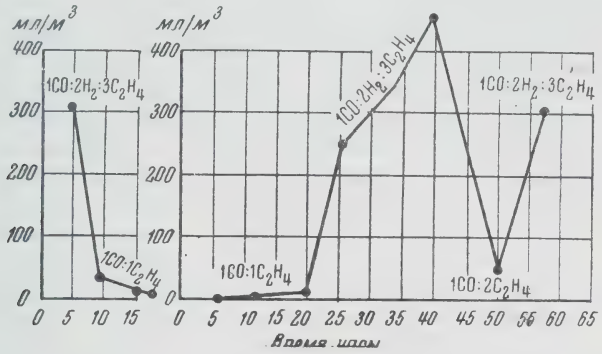


Рис. 1. Опыты конденсации и гидроконденсации окиси углерода с этиленом

$CO - H_2 - C_nH_{2n}$ имеет сильное влияние на выход и соотношение продуктов реакции. Уже в более ранних опытах отмечалось [8], что при переходе от смеси $1CO:2H_2:3C_2H_4$ к смеси $1CO:2H_2:1{,}5C_2H_4$ средний выход углеводородов снижался в 1,8 раза. Оказалось, что особую роль играет концентрация окиси углерода [2]. Как видно из табл. 1, с повы-

Таблица 1

Содержание CO в исходной смеси, %	Контракция газа, %	Выход, мл/м³				
		Тяжелое масло (т)	Легкое масло (л)	Газоль (г)	т + л	т + л + г
0,00	49,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,06	50,7	0,0	17,0	21,5	17,0	38,5
0,1	50,5	0,0	46,4	35,0	46,4	81,4
0,5	57,0	0,0	84,1	81,1	84,4	165,2
1,5	56,5	10,7	146,1	153,9	156,8	310,7
4,0	57,3	35,1	193,5	68,8	228,6	297,4
6,1	66,3	61,3	184,3	77,3	245,6	322,9

шением содержания окиси углерода в газовой смеси от нуля до 6,1% последовательно нарастает выход газоля (фракции C_3—C_4), затем легкого масла и, наконец, тяжелого. Далее уменьшение выхода легкой части продуктов реакции компенсируется за счет нарастания выхода более тяжелых частей, т. е. нарастает степень полимеризуемости этилена. При полном отсутствии окиси углерода не образовалось ни масла, ни газоля. Однако в этом случае контракция газа составляет почти 50%, что вызвано реакцией гидрирования этилена до этана. При повышении концентрации CO в смеси $C_2H_4 - H_2$ до 15% и больше реакция гидроконденсации протекает так же интенсивно, как при содержании CO 6—8%.

В случае пропилена (рис. 2) выход жидкого конденсата, выраженный как функция концентрации окиси углерода, имеет максимум в области 6—8%.

Таким образом, в полной аналогии с этиленом и для пропилена [7] с ростом концентрации окиси углерода от нуля до 7% непрерывно нарастает степень полимеризуемости олефина. В этом интервале одновременно с нарастанием выхода конденсата от 20 мл/м³, или 1,4 мл/л катализатора в час, до 580 мл/м³, или 36 мл/л·час, растет также объемное отношение тяжелого и легкого масла от нуля до 1,0, что также указывает на повышение степени конденсируемости с повышением концентрации окиси углерода. Аналогичная зависимость наблюдается и для степени превращения пропилена, которая растет с 60,3 до 99,7% при росте концентрации окиси углерода с 3,7 до 6,2%. Далее, с повышением содержания окиси углерода в исходной смеси выход жидкого конденсата и процент прореагировавшего пропилена начинают резко падать и, начиная с 14% CO и выше, остаются постоянными на довольно низком уровне: 10,6—13,0 мл/л·час для выхода масла и 14,5—17,3% для вошедшего в реакцию пропилена. Следовательно, в отличие от этилена пропилен не вступает в реакцию гидроконденсации с окисью углерода, если содержание последней равно или превышает 14—15%.

На рис. 2 указанные соотношения представлены графически (кривые *а* и *б*). Как видно из рис. 2 (кривая *в*), объемные отношения прореагировавших компонентов C_3H_6/CO и H_2/CO совершенно различны в областях малых и бо́льших концентраций окиси углерода. В области малых концентраций (до 6%) эти обе величины имеют одно и то же значение, в среднем 8—9. При концентрациях окиси углерода 14% и выше значения этих величин скачкообразно падают до 0,6—1,8, соответственно 1,8—2,9.

Таким образом, в области малых и бо́льших концентраций окиси углерода в случае пропилена происходят различные процессы. В первом случае пропилен претерпевает процессы гидроконденсации с окисью углерода и гидрополимеризации, которые усиливаются с ростом содержания окиси углерода в смеси. Во втором случае этот процесс подавляется, и в основном происходит взаимодействие окиси углерода с водородом, причем отношение объемов прореагировавших окиси углерода и водорода $H_2/CO = 2$.

Аналогичные отношения наблюдаются и в случае бутилена [7]. Здесь, повидимому, возникают пространственные затруднения, которые отсутствуют в случае этилена и которые сказываются при адсорбции бо́льших молекул на поверхности катализатора при избытке окиси углерода.

Существенную роль играет и объемное соотношение этилена и водорода в исходной газовой смеси.

Из рис. 3 видно, что при отношении C_2H_4/H_2, меньшем, чем 1, и большем, чем 4, общий выход углеводородов, выраженный в мл/м³ или в мл/л·час, значительно меньше, чем при условии

$$4 > C_2H_4/H_2 > 1.$$

На кривой зависимости общего выхода углеводородов от отношения C_2H_4/H_2 в исходном газе наблюдается максимум при C_2H_4/H_2, равном 2,5—3. Наибольший выход углеводородов составляет 700 мл/м³, или 70 мл/л·час. При C_2H_4/H_2, меньшем, чем 1, общий выход углеводородов равен примерно 350 мл/м³, или 35 мл/л·час. При C_2H_4/H_2, большем,

чем 4, например при C_2H_4/H_2, равном 5,8, он снижается до 230 мл/м^3, или 23,2 мл/л·час. Выход легкого масла почти не меняется с изменением отношения C_2H_4/H_2, в то время как выход тяжелого масла и газоля проходит через максимум при C_2H_4/H_2, равном 2—3. Рост отношения C_2H_4/H_2, естественно, вызывает повышение ненасыщенности полу-

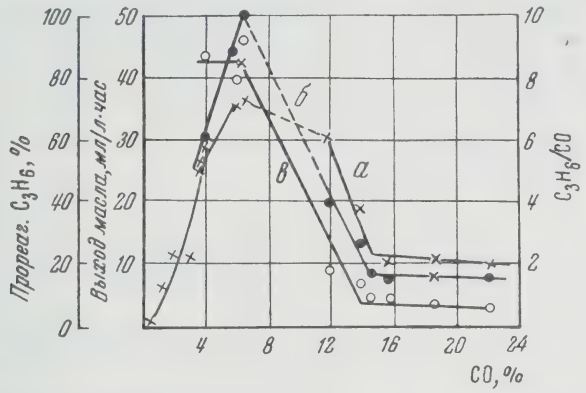


Рис. 2. Влияние концентрации CO и объемного соотношения C_3H_6/CO на реакцию гидроконденсации окиси углерода с пропиленом

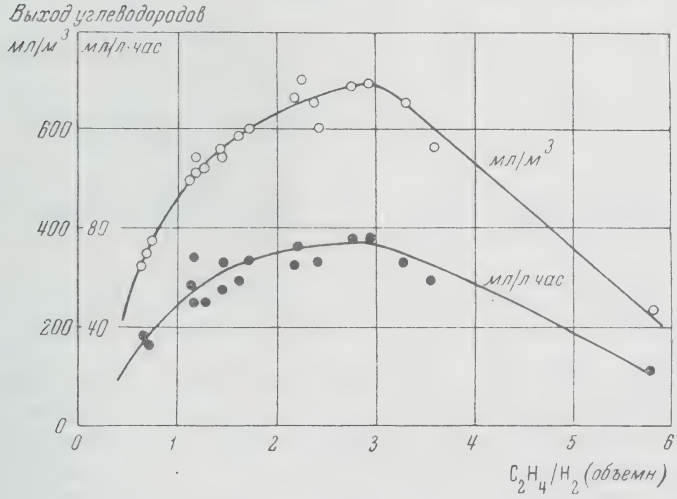


Рис. 3. Влияние объемного соотношения C_2H_4/H_2 в исходной смеси на выход углеводородов

чаемого продукта реакции. Так, например, в газоле содержание непредельных углеводородов падает с 8—14% при C_2H_4/H_2, равном 0,6—0,7, до 77% при C_2H_4/H_2, равном 3,56. Изменение ненасыщенности газоля в зависимости от C_2H_4/H_2 приведено на рис. 4. В этих опытах содержание CO в исходной смеси не превышало 6%.

Таким образом, из полученных данных видно, что понижение концентрации водорода до известного предела по сравнению со смесью $1CO:2H_2:3C_2H_4$ способствует повышению выхода продуктов реакции и их ненасыщенности.

Определенный интерес представляло изучение зависимости протекания гидроконденсации окиси углерода с этиленом от разбавления исходной смеси инертным газом.

На рис. 5 видно, что общий выход углеводородов, выраженный в мл / л·час, линейно падает с разбавлением исходной смеси азотом. Однако общий выход углеводородов, отнесенный к 1 м³ активного газа ($C_2H_4 + H_2 + CO$), не меняется существенным образом с разбавлением и равен в среднем 530 мл / м³. Аналогичным образом, как видно из рис. 6, выход тяжелого масла в мл / м³ не зависит от разбавления и равен в среднем 180 мл / м³.

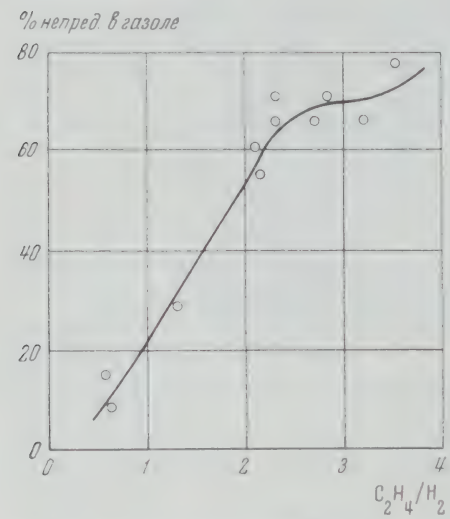


Рис. 4. Зависимость содержания непредельных углеводородов в газоле от соотношения C_2H_4/H_2 в исходном газе

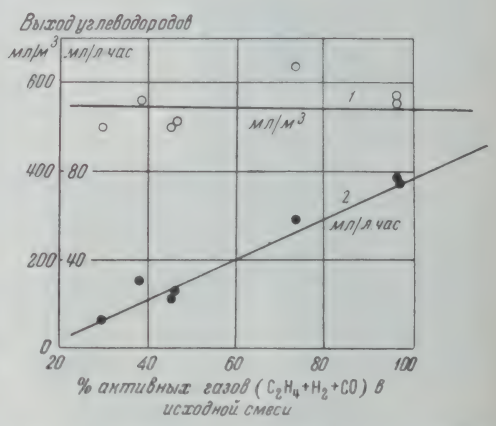


Рис. 5. Зависимость выхода углеводородов от разбавления исходного газа азотом

Однако выходы легкого масла и газоля (в мл / м³) сильно меняются от разбавления, а именно: первый резко повышается, а второй столь же резко падает по мере нарастания содержания азота в исходной газовой смеси до 55%. При дальнейшем его нарастании выходы легкого масла и газоля остаются постоянными, причем первый составляет в среднем 290 мл / м³, а второй 40 мл / м³. Наблюденные соотношения не связаны с изменением активности контакта, так как последовательные опыты проводились при разном разбавлении. Этот неожиданный, на первый взгляд, рост выхода более высокомолекулярного продукта — легкого масла — и соответствующее понижение выхода более легкого продукта — газоля — могут быть объяснены тем, что с большим разбавлением исходной газовой смеси азотом, вероятно, возрастает часть поверхности, на которой адсорбируется азот. Следует предполагать, что эта часть поверхности, наименее активная, и характеризуется меньшей теплотой адсорбции. В отсутствие азота на этой части поверхности образующиеся углеводороды легко десорбируются, не достигая больших значений молекулярного веса (газоль). В присутствии большого количества азота эта часть поверхности покрывается азотом, что влечет за собой уменьшение выхода газоля, тем более значительное, чем больше адсорбируется азот. На более активной части поверхности контакта относительная

концентрация групп CH_2 будет больше, чем в опытах без разбавления, что приводит к повышению выхода легкого масла. Это объяснение требует, однако, дополнительного опытного подтверждения.

Было также изучено влияние объемной скорости исходного газа на реакцию.

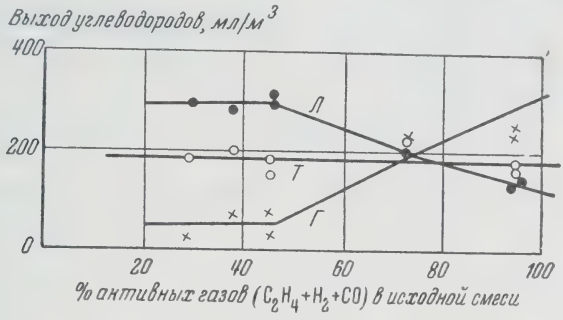


Рис. 6. Зависимость выхода различных частей продуктов реакции от разбавления исходного газа азотом

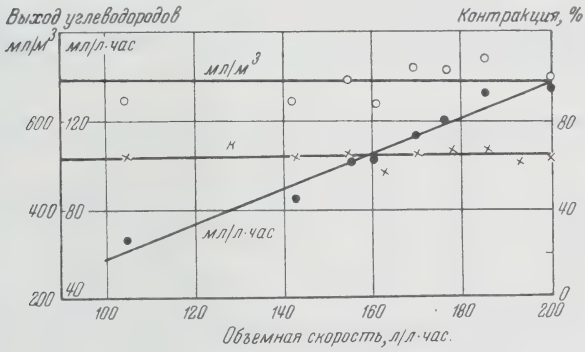


Рис. 7. Влияние объемной скорости исходного газа при постоянном объеме контакта на выход углеводородов

Изменение объемной скорости может быть осуществлено: 1) изменением линейной скорости газа при постоянном объеме контакта или 2) изменением объема контакта при постоянной линейной скорости. Нами было осуществлено изменение объемной скорости обоими путями. Из рис. 7 видно, что изменение объемной скорости при постоянном объеме контакта в пределах 105—200 л / л·час не сказывается на значении контракции газа, остающейся в среднем равной 62% (кривая k), и на значении общего выхода углеводородов, выраженного в мл / м³; среднее значение последнего составляет 680 мл / м³. С повышением объемной скорости, однако, линейно возрастает выход, выраженный в мл / л·час, с 64,0 при объемной скорости 105 л / л·час до 131,4 при 200 л / л·час.

Изменение объемной скорости с сохранением линейной скорости постоянной осуществлялось применением двойной, одинарной, половинной и четвертной порций контакта.

Из приведенных на рис. 8 и 9 данных видно, что в опытах с $^1/_4$ порции катализатора при объемной скорости 500 л / л·час активность контакта падает по мере протекания реакции.

Выход углеводородов падает с 623,7 до 278,7 мл/м³, или с 284 до 127 мл/л·час. В опытах с ½ и 1 порцией катализатора при объемных скоростях 250—300 и 186 л/л·час, соответственно, выход углеводородов, выраженный в мл/м³ и мл/л·час, остается почти постоянным. В опытах

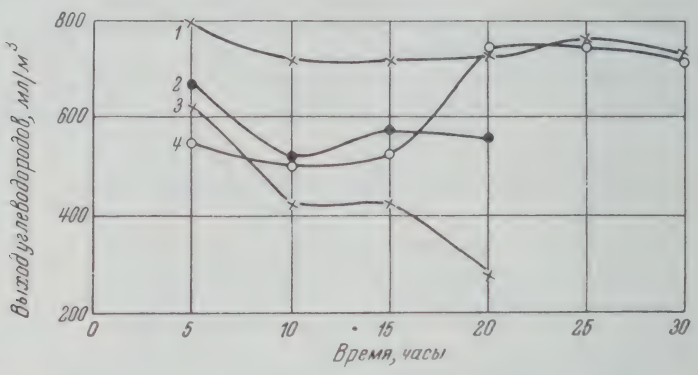


Рис. 8. Изменение зависимости выхода углеводородов (мл/м³) от объемной скорости газа во времени.)

1—1 порция катализатора, объемная скорость 186 л/л·час; *2*—0,5 порции катализатора, объемная скорость 250—300 л/л·час; *3*—0,25 порции катализатора, объемная скорость 500 л/л·час; *4*—2 порции катализатора, объемная скорость 64 л/л·час

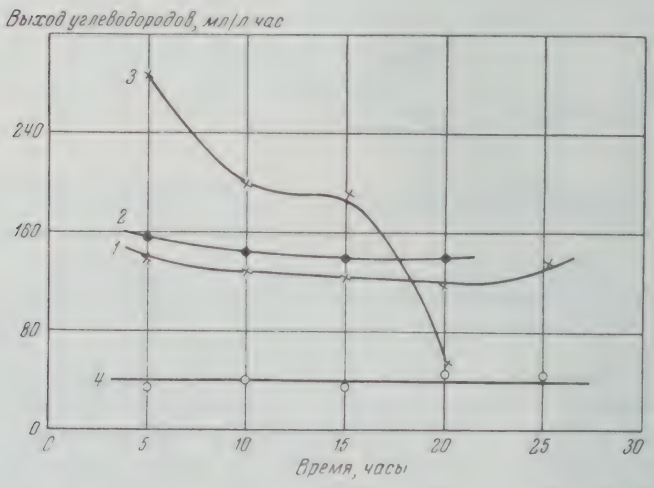


Рис. 9. Изменение зависимости выхода углеводородов (мл/л·час) от объемной скорости газа во времени:

1—1 порция катализатора, объемная скорость 186 л/л·час; *2*—0,5 порции катализатора, объемная скорость 250—300 л/л·час; *3*—0,25 порции катализатора, объемная скорость 500 л/л·час; *4*—2 порции катализатора, объемная скорость 64 л/л·час

с двойной порцией катализатора при объемной скорости 64 л/л·час выход углеводородов, выраженный в мл/м³, нарастает во времени, а выраженный в мл/л·час (производительность) остается постоянным.

Отметим, что для сравнения между собой результатов, полученных при разных объемных скоростях, в этой серии опытов были взяты первые по времени опыты. Исключение составлял контакт, представляющий двойную порцию катализатора. С таким контактом был проведен

25-часовой опыт и взяты средние данные за 25 час. Результаты сравнения влияния объемной скорости при изменении объема катализатора и сохранении линейной скорости приведены на рис. 10.

Из рис. 10 видно, что изменение объемной скорости путем изменения количества катализатора не влияет на контракцию газа и на общий выход углеводородов, выраженный в мл/м³. Общий выход углеводородов, выраженный в мл/л·час, однако, линейно растет с увеличением объемной скорости, которая варьировалась в интервале 61—500 л/л·час.

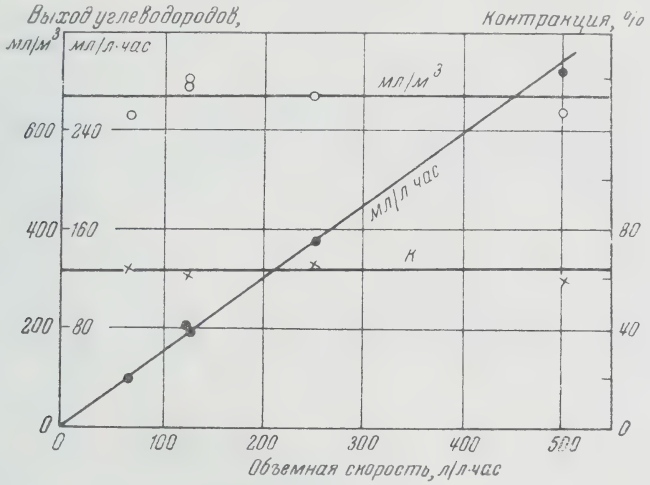


Рис. 10. Влияние объемной скорости исходного газа при постоянной линейной скорости на выход углеводородов

Из полученных данных видно, что способ изменения объемной скорости исходной газовой смеси мало влияет на ход реакции, если только не взято слишком мало катализатора, что приводит к сокращению длительности действия контакта и резкому падению активности во времени.

Увеличение объемной скорости (любым из двух указанных способов) в исследованном интервале не вызывает изменения контракции газа и общего выхода углеводородов в мл/м³, но приводит к линейному возрастанию общего выхода, выраженного в мл/л·час.

ВЫВОДЫ

1. В процессе гидроконденсации окиси углерода с этиленом участвуют метиленовые радикалы, образующиеся гидрированием окиси углерода. В отсутствие водорода конденсации окиси углерода с этиленом не происходит, так же как не идет гидрополимеризация этилена без окиси углерода.

2. Метиленовые радикалы не только являются материалами для построения углеводородов, но и инициаторами реакций гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода.

3. Показано, что оптимальное соотношение этилена и водорода в исходном газе равно 2,5—3.

4. Разбавление исходной газовой смеси азотом не влияет на общий выход углеводородов, выраженный в мл/м³, но приводит к падению выхода, отнесенного к единице времени и единице объема катализатора.

Разбавление газа азотом до определенного предела вызывает рост выхода (мл/м³) легкого масла и соответствующего падения выхода газоля.

5. Увеличение объемной скорости в интервале 100—500 л/л·час не влияет на общий выход углеводородов, выраженный в мл/м³, и приводит к линейному возрастанию выхода в мл/л·час. При употреблении слишком малых количеств катализатора последний быстро дезактивируется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий. ДАН СССР, **54**, 35 (1946).
2. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Н. И. Ершов. ДАН СССР, **60**, 599 (1948).
3. Н. Д. Зелинский. ДАН СССР, **60**, 235 (1948).
4. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 289, № 1, 45; № 4, 190 (1942); Я. Т. Эйдус. Изв. АН СССР, ОХН, 4; 255, № 5, 349 (1944), № 1, 62 (1945); № 6, 447 (1946); Журн. общ. химии, **30**, 869, 875 (1946).
5. А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус. ДАН СССР, **49**, 680 (1945); Усп. химии, **15**, 15 (1946).
6. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 326 (1949).
7. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 145 (1952).
8. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110 (1949).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и К. Г. РУДНЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ СВЯЗИ МЕЖДУ АКТИВНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ И НАЛИЧИЕМ В НИХ ВОДОРОДА

Современные теории катализа — мультиплетная [1] и электронно-химическая [2] — придают большое значение природе катализирующей поверхности. С химическим составом активных участков катализатора тесно связаны важнейшие его свойства: активность, избирательность действия и устойчивость. Исследование этой связи представляет исключительную трудность, так как почти невозможно полностью освободить катализатор от способных промотировать его небольших количеств примесей твердых веществ. Наоборот, примеси газообразных веществ относительно легко удаляются из твердого тела. Поэтому большое значение приобретает исследование роли газов в активности твердых катализаторов.

Первые фундаментальные исследования в этой области были проведены С. З. Рогинским с сотрудниками [3 — 6] около 20 лет назад. Они нашли, что тонкие металлические слои, полученные конденсацией в глубоком вакууме паров Ni, Pt, Cu, W на стеклянных пластинках, совершенно инертны в реакции гидрирования этилена. Слои, наносившиеся в присутствии дозированных количеств водорода, кислорода или азота, обладали каталитической активностью. Подвергнутые обезгаживанию нагреванием в вакууме, они дезактивировались. Из этих опытов следовало, что чистые металлы неактивны и «простые» катализаторы в действительности, вероятно, не являются однокомпонентными.

В нашей работе химическим методом исследовалась роль водорода в активности порошкообразных скелетных катализаторов никеля и железа, а также в активности никеля, приготовленного восстановлением окиси или методом вытеснения.

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛВОДОРОДНОГО ХАРАКТЕРА КАТАЛИЗАТОРОВ

Примененный нами химический метод, в отличие от физического, позволяет осуществить обезводороживание при температурах, близких к комнатным, при которых физическая структура катализатора не претерпевает изменений. Исследуемый катализатор подвергается обработке легко гидрируемым соединением в атмосфере азота, т. е. в отсутствие газообразного водорода. В этих условиях соединение может гидрироваться только за счет водорода, содержащегося в катализаторе. Анализ отфиль-

трованного от катализатора продукта гидрирования показывает, какое количество водорода извлечено из катализатора. Так, одновременно достигаются обезводороживание катализатора и определение содержащегося в нем химически активного водорода.

В качестве обезводороживающего реагента удобно использовать доступный и легко анализируемый бензохинон (взятый с избытком в 20—50% относительно водорода), растворенный в свежеперегнанном диоксане. Обработка катализатора производится при встряхивании в течение 1 часа при 60°. Активность полностью или частично обезводороженного катализатора испытывалась в реакции гидрирования винилфенилового эфира в спирте при 20°.

При помощи химического метода впервые удалось установить химическую неравноценность водорода, содержащегося в скелетном никелевом катализаторе, а также наличие связи между активностью катализатора и содержанием в нем водорода [7].

ХИМИЧЕСКАЯ НЕРАВНОЦЕННОСТЬ ВОДОРОДА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ [8]

Используя химический метод, удалось показать, что такие вещества, как винилфениловый эфир, кетон Михлера и антрахинон, при комнатной температуре извлекают лишь часть водорода, содержащегося в скелетном никелевом катализаторе. После удаления этой части водорода активность катализатора сохраняется, и он способен снова адсорбировать водород и катализировать реакции гидрирования и восстановления. Повидимому, это поверхностно адсорбированный водород, не являющийся необходимой составной частью активной поверхности катализатора. Наоборот, такие вещества, как бензохинон, винилбутиловый эфир и циклопентен, при комнатной температуре извлекают из катализатора также и другую часть водорода, химически менее активного. После обработки указанными соединениями катализатор дезактивируется и не способен более адсорбировать водород и катализировать его присоединение при комнатной температуре. Вторая часть водорода, извлекаемая бензохиноном и не извлекаемая винилфениловым эфиром, входит в состав активной поверхности катализатора и условно названа нами структурным водородом. Чтобы подчеркнуть значение обоих компонентов активной поверхности скелетного катализатора — металла и водорода, мы называем его катализатором металлводородной природы.

Обезводороживание катализатора можно осуществить также, последовательно обработав его сначала винилфениловым эфиром, а затем бензохиноном. Суммарное количество извлекаемого при этом водорода оказывается таким же, как и при обработке одним бензохиноном. Если обработку катализатора проводить в обратном порядке, т. е. сначала бензохиноном, а затем винилфениловым эфиром, то весь водород сразу извлекается бензохиноном, а винилфениловый эфир уже не гидрируется. Таким образом, поверхностно адсорбированный водород реагирует как с винилфениловым эфиром, так и с бензохиноном и удаляется в первую очередь, а структурный — только с бензохиноном и удаляется во вторую очередь.

Химическая неравноценность водорода в скелетном никелевом катализаторе установлена также Д. В. Сокольским с сотрудниками [9—10] при комбинировании потенциометрического метода с химическим.

Наличие двух типов связи водорода в электрохимическом никеле показано Ю. Баймаковым и Л. Евланниковым [11] термическим путем.

В работе Н. П. Кейер и С. З. Рогинского [12] энергетическая неравноценность связи водорода, адсорбированного на поверхности сахарного угля, установлена дифференциальным изотопным методом.

При помощи химического метода легко фиксируется неравноценность водорода в скелетном никелевом катализаторе, так как из него водород извлекается при комнатной температуре, а вновь насыщает обезводороженный никель лишь при повышении температуры. В отличие от скелетного никеля палладиевая чернь не только обезводороживается химическим путем, но и вновь насыщается водородом при комнатной температуре.

МЕТАЛЛВОДОРОДНЫЙ ХАРАКТЕР СКЕЛЕТНОГО ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА [13]

Порошок тонко измельченного железоалюминиевого сплава, приготовленного по методу Н. С. Курнакова [14], выщелачивался 20%-ной гидроокисью натрия при температуре, не превышавшей 80°. Операции

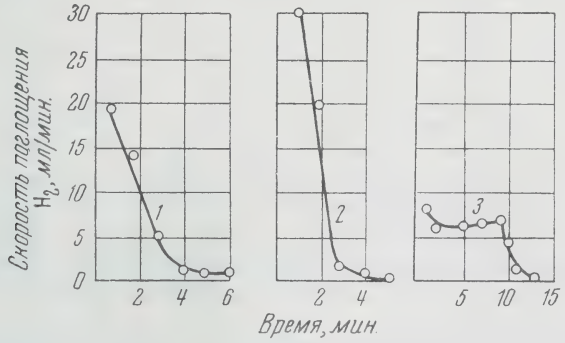


Рис. 1. Скорость гидрирования при 20° в спирте с 1 г скелетного железного катализатора.

1—0,3093 г эвгенола; *2*—0,2273 г стирола; *3*—0,0996 г диметилэтинилкарбинола

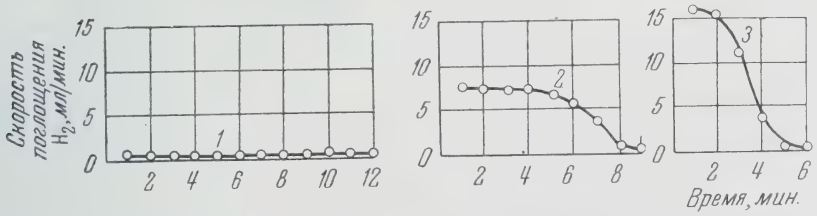


Рис. 2. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного железного катализатора, полученного из сплава с содержанием алюминия:

1—50%; *2*—60%; *3*—66%

охлаждения и промывки проводились в атмосфере водорода. Полученный катализатор имеет активность, соизмеримую с активностью скелетного никелевого катализатора, и может быть применен для гидрирования многих органических соединений при комнатной температуре и обычном давлении (рис. 1).

При исследовании связи между активностью скелетного железного катализатора и наличием в нем водорода мы также пользовались хими-

ческим методом. Обрабатывая скелетный железный катализатор избытком 3%-ного раствора бензохинона в диоксане при 60° в атмосфере азота в течение 1 часа, мы установили, что этот катализатор действительно содержит значительные количества водорода, достигающие 73 мл на 1 г металла. Активность катализатора и содержание водорода в нем тем больше, чем больше алюминия содержалось в исходном сплаве (табл. 1, рис. 2).

Таблица 1

Зависимость содержания водорода в скелетном железном катализаторе от состава исходного сплава

Состав исходного сплава, %		Определено водорода в 1 г катализатора, мл
Fe	Al	
50	50	20
40	60	29
34	66	73

Катализатор, обезводороженный при помощи бензохинона, совершенно не активен в реакциях гидрирования и не сорбирует водород при комнатной температуре и нормальном давлении. Таким образом, экспериментально установлено, что скелетный железный катализатор, подобно скелетному никелевому, имеет металлводородный характер.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛВОДОРОДНОГО СОСТАВА И РЕГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНОСТИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА [15]

В первой части исследования связь между активностью и наличием водорода в скелетном никелевом катализаторе доказывалась только методом химического обезводороживания — нарушался нормальный состав поверхностного слоя, и катализатор дезактивировался. Теперь нами показана возможность регенерации активности катализатора путем восстановления металлводородного состава в дезактивированном металлическом порошке никеля. Уже при нагревании до 60—90° неактивный, обезводороженный при помощи бензохинона порошок скелетного никеля начинает сорбировать водород и приобретает каталитическую активность [16]. Однако эта активность невелика. Необходимо было найти более благоприятные температурные условия насыщения никеля водородом.

В проведенной с этой целью серии опытов совершенно неактивный порошок скелетного никеля обрабатывался водородом при повышенной температуре и нормальном давлении (рис. 3). Исследуя активность полученных образцов, мы нашли, что после обработки водородом в течение 2 час. при 300° активность порошка полностью восстанавливается (рис. 3). При повышении температуры обработки водородом до 500° и понижении ее до 200° получаются образцы со значительно меньшей активностью. Порошок никеля, насыщавшийся водородом при оптимальной температуре 300° в течение короткого промежутка времени — 30 мин., не активен. Разумеется, из этого не следует, что обработкой водородом можно восстановить металлводородный состав активной поверхности в любом отра-

ботанном скелетном никелевом катализаторе. В реальных процессах гидрирования обезводороживанию катализатора сопутствует отложение углеродистой пленки. Если в условиях обработки катализатора водородом она не десорбируется и не гидрируется, его активность не может полностью восстановиться. Обработкой водородом не восстанавливается также активность образцов, подвергнутых нагреванию при 500 и 570°. В условиях вакуума обезводороживание катализатора происходит при более

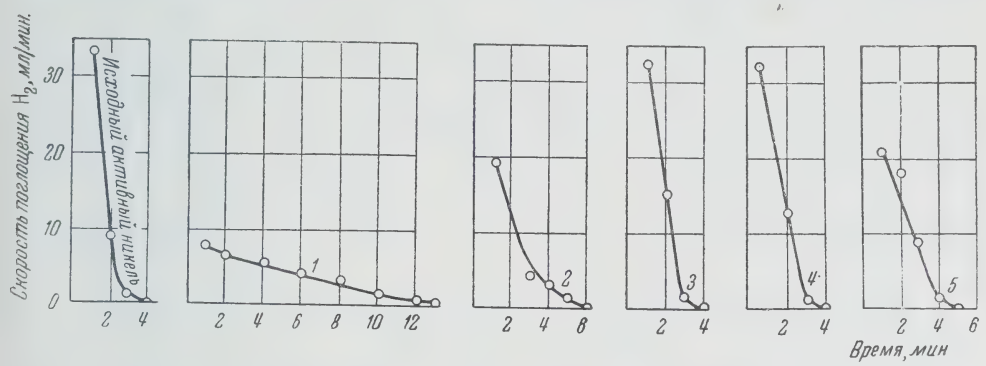


Рис. 3. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20°С 1 г катализатора, полученного обработкой неактивного скелетного никеля водородом в течение 2 час. при:

1—200°; *2*—250°; *3*—300°; *4*—400°; *5*—500°

низкой температуре 300°, при которой физическая структура катализатора сохраняется неизменной. В этом случае активность катализатора удается полностью восстановить при его обработке водородом при 300°.

Таким образом, металлводородный характер скелетного никелевого катализатора доказан не только его дезактивированием при обезводороживании, но и восстановлением активности при восстановлении металлводородного состава.

МЕТАЛЛВОДОРОДНЫЙ ХАРАКТЕР КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ДЕЙСТВИЕМ ВОДОРОДА НА ПОРОШКИ НИКЕЛЯ

Порошок никеля был приготовлен действием цинка на нагретый до 80° водный раствор сернокислого никеля, взятого с избытком в 20—30%. Отфильтрованный от жидкости никель промывался до отрицательной реакции на ион SO_4'', дважды обрабатывался 20%-ным раствором гидроокиси натрия в течение 1 часа при 80—100° (для возможно более полного удаления остаточного цинка), снова промывался водой до нейтральной реакции на фенолфталеин. Приготовленный таким образом порошок никеля был не активен в реакциях гидрирования при комнатной температуре. Затем порошок был обработан водородом в течение 2 час. при 350° и нормальном давлении. Из рис. 4 видно, что после обработки водородом порошок никеля, полученный методом вытеснения, проявлял активность в реакциях гидрирования винилфенилового эфира, стирола и окиси мезитила при комнатной температуре и нормальном давлении. Активность катализатора была вполне устойчива и не изменялась при последовательном гидрировании трех порций винилфенилового эфира. Катализатор избирательно гидрирует связь C = C. Так, метилэтилкетон совершенно не гидрируется в его присутствии и при повышении температуры до 40°,

а расход водорода в реакции с окисью мезитила при 20 и 40° составляет только 50%, необходимого на исчерпывающее гидрирование. В 1 г этого катализатора определено 13,2 мл водорода. После обезводороживания при помощи бензохинона порошок полностью утратил свою каталитическую активность.

Урушибара [17] приготовил порошок никеля из его хлорида действием цинковой пыли при нагревании на водяной бане с последующей обработкой раствором щелочи при нагревании в течение нескольких часов в атмо-

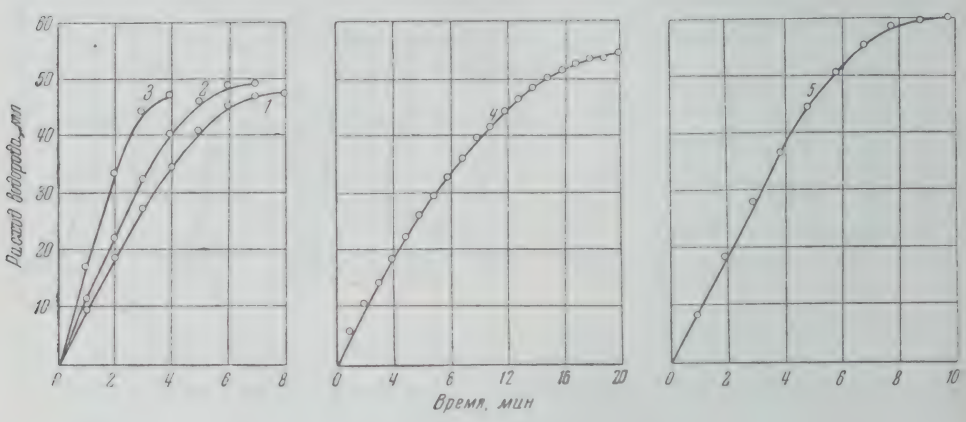


Рис. 4. Скорость гидрирования при 20° в спирте

1, 2, 3—0,2496 г винилфенилового эфира при 20, 30 и 40° с 1 г катализатора; 4—0,2503 г окиси мезитила с 1 г катализатора; 5—0,2778 г стирола с 0,3 г катализатора

сфере водорода. Приготовленный им порошок обладал каталитической активностью при комнатной температуре и нормальном давлении. Автор приписывает важную роль в активности катализатора наличию в нем адсорбированной щелочи. В действительности, можно предположить, что в процессе получения порошка и обработки щелочью происходит его насыщение водородом с образованием активной поверхности.

Еще более активный катализатор удалось приготовить Уотту с сотрудниками [18—20] восстановлением никеля из раствора его бромистой соли щелочным металлом в жидком аммиаке при —33°. Вероятно, и в данном случае вначале щелочной металл вытесняет никель из раствора его соли, затем вытесненный никель насыщается активным водородом, выделяющимся при взаимодействии щелочного металла с жидким аммиаком. Авторы отмечают, что нужно применить избыток металла, достаточный для образования необходимых количеств водорода, который должен адсорбироваться никелем. В 1 г такого никеля содержится до 29 мл водорода, и он активен в реакциях гидрирования при 30°. Нагревание до 130° в вакууме недостаточно для удаления из никеля водорода, и активность его не изменяется. При нагревании до 365° катализатор теряет свой водород и почти нацело дезактивируется. Высокая каталитическая активность, наличие значительных количеств водорода и прямая связь между активностью и наличием водорода характерны для металлводородных катализаторов. Это дает нам основание считать, что катализаторы, полученные действием водорода на высокодисперсные порошки никеля, можно также отнести к катализаторам металлводородной природы.

МЕТАЛЛВОДОРОДНЫЙ ХАРАКТЕР КАТАЛИЗАТОРА, ПРИГОТОВЛЕННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ [21]

Известно, что при обработке катализатора Ni / Al_2O_3 последовательно кислородом и водородом при 300° его активность практически не изменяется. Отсюда следует, что его активность складывается в основном уже в процессе приготовления закиси и почти не изменяется после повторной

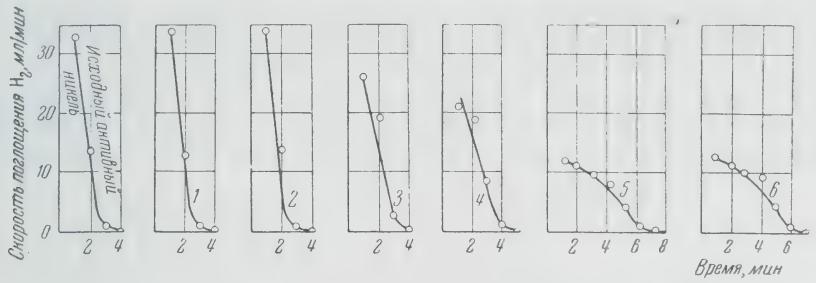


Рис. 5. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20°С с 1 г скелетного, никелевого катализатора, обезводороженного в струе азота при:

1—200°, 2 часа; *2*—300°, 2 часа; *3*—400°, 2 часа; *4*—500°, 2 часа; *5*—570°, 2 часа; *6*—570°, 6 час.

обработки кислородом и водородом при повышенной температуре. При обработке водородом скелетный никелевый катализатор ведет себя аналогично: после нагревания в течение 2—4 час. при 300° в атмосфере

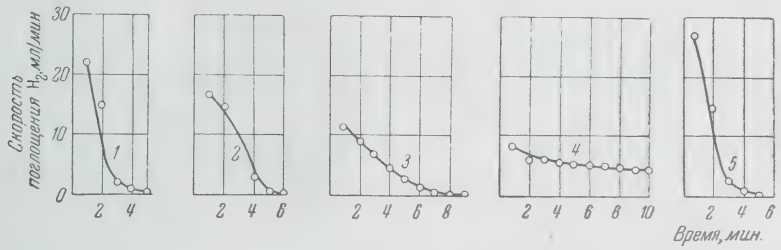


Рис. 6. Активность 1 г катализатора, приготовленного восстановлением закиси в реакциях гидрирования при 20° в спирте.

1—0,1755 г окиси мезитила; *2*—0,2495 г винилфенилового эфира; *3*—0,3093 г эвгенола; *4*—0,2174 г бутиндиола; *5* — скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира с исходным скелетным никелевым катализатором

водорода (или азота, рис. 5) его активность полностью сохраняется [22]. Поэтому можно было ожидать, что если в процессе окисления скелетного никелевого катализатора кислородом образуется высокодисперсная закись, к тому же, возможно, обладающая специфическим составом (наличие неравновесных форм), то при ее восстановлении снова будет получен катализатор металлводородной природы. Для проверки этого предположения скелетный никелевый катализатор в течение 2—4 час. обрабатывался воздухом при 400°. В этих условиях окислялись не только поверхностные слои металла, но и значительно более глубокие, так как содержание металлического никеля в окисленных образцах снижалось до 12—20%. Окисленный никель затем восстанавливался водородом при 350—400°. Полученный катализатор содержал большие количества водорода и обладал значительной активностью в реакции гидрирования винилфенилового эфира, эвгенола, окиси мезитила при 20° и нормальном давлении (рис. 6).

После обезводороживания, как обычно, при помощи бензохинона в атмосфере азота при 60°, он был совершенно не активен.

Таким образом, металлводородная природа активности характерна для ряда металлических катализаторов гидрирования, приготовленных совершенно различными способами. Скелетный катализатор представляет собой разновидность катализаторов этой группы.

ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДОРОДА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Скелетный никелевый катализатор обладает большой химической активностью: образует амальгаму со ртутью, при комнатной температуре восстанавливает минеральные окислители, химически взаимодействует

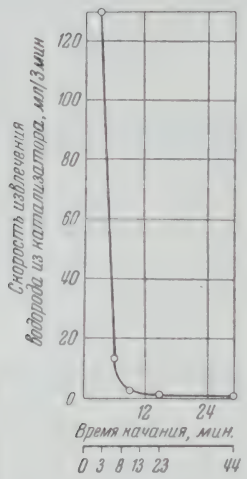


Рис. 7. Скорость обезводороживания скелетного никелевого катализатора бензохиноном при 18°

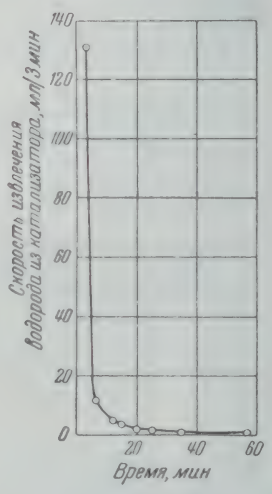


Рис. 8. Скорость взаимодействия 1 г скелетного никелевого катализатора с иодноватокислым натрием при 20°

с гиносульфитом натрия и с реактивом Гриньяра. Эта активность скелетного никеля в основном определяется установленной нами высокой химической активностью содержащегося в нем водорода. В промытой азотом утке для гидрирования 0,99 г никеля обрабатывались при комнатной температуре 25 мл 5,2%-ного раствора бензохинона в диоксане. Через определенные короткие промежутки времени встряхивание прекращалось и при помощи пипетки через кран в токе азота, возможно быстро, отбирался 1 мл раствора. По убыли бензохинона в растворе и количеству образовавшегося в нем гидрохинона можно было судить о скорости обезводороживания скелетного никелевого катализатора [23]. На рис. 7 изображена скорость обезводороживания катализатора бензохиноном (1,4186 г), а на рис. 8 — иодноватокислым натрием (0,6083 г).

Полученные данные показывают, что содержащийся в никеле водород с большой скоростью взаимодействует с этими веществами. Например, при помощи бензохинона из катализатора извлекается:

В течение первой минуты	100,4 мл, т. е. 66%	водорода
В течение первых двух минут	118,8 мл, т. е. 78%	»
В течение первых трех минут	130,3 мл, т. е. 86%	»

Обри [24] высказал предположение, что восстанавливающее действие скелетного никелевого катализатора при комнатной температуре обусловлено его способностью реагировать с водой с выделением водорода

$$Ni + 2H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + H_2.$$

Нами установлено, что после обработки катализатора парами воды в течение 2 час. при температурах до 200° он сохраняет свою активность; следовательно, не покрывается пленкой гидроокиси и с парами воды не взаимодействует.

Исследование скорости обезводороживания скелетного железного катализатора при помощи бензохинона показало, что водород в нем слабее

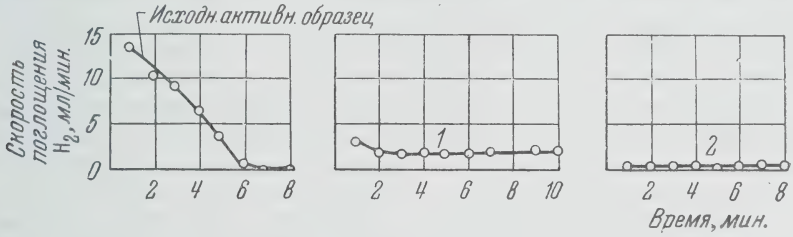


Рис. 9. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° со скелетным железным катализатором (1 г), обезводороженным в струе азота в течение 2 час. при:

1—150°; *2*—300°

связан с металлом, чем в никелевом катализаторе [23]. Малая прочность связи водорода с металлом в железном катализаторе подтверждается тем, что при сравнительно невысокой температуре (150°) он теряет около 50% своего водорода и сильно дезактивируется (рис. 9). В аналогичных условиях термической обработки скелетный никелевый катализатор полностью сохраняет свою активность [22].

НЕКОТОРЫЕ ВЫВОДЫ ИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛВОДОРОДНОГО ХАРАКТЕРА КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Скелетный никелевый катализатор, получаемый выщелачиванием никельалюминиевого сплава, отличается от никелевого катализатора, приготовляемого восстановлением осажденного гидрата закиси, рядом важных свойств. Особенно следует отметить его высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования при комнатной температуре и нормальном давлении, подобную активности Pt и Pd. Одни исследователи пытались объяснить особенности скелетной формы никеля наличием в нем примесей твердых веществ, например алюминия [25] или окиси алюминия [26]. Другие объясняют отличия в поведении скелетного катализатора особенностями его физической структуры: высокой дисперсностью [27], большой удельной поверхностью, достигающей 50 м²/г [28], ненасыщенностью валентностей атомов никеля [29] и дефектами его решетки [30]. Данные, полученные при помощи химического метода, показывают, что ни структура кристаллической решетки скелетного катализатора [31—32], ни наличие в нем примесей твердых веществ, ни высокая дисперсность его частиц и большая величина его удельной поверхности сами по себе не определяют природу его высокоактивной поверхности, так как после

обезводороживания катализатора все эти его свойства сохраняются, а активность утрачивается. Этим же объясняется, почему неактивный порошок никеля после обработки водородом восстанавливает свою каталитическую активность. Таким образом, наиболее важной особенностью скелетного никеля, отличающей его от приготовленного из гидрата закиси, является металлводородный состав его поверхностного слоя. Катализатор, полученный из закиси никеля, не содержит сколько-нибудь существенных количеств водорода [19].

Хотя значительная часть наших выводов основана на экспериментальном исследовании поведения скелетных катализаторов никеля и железа, они в известной степени приложимы и к другим катализаторам низкотемпературного гидрирования. Металлводородная природа активности характерна для ряда металлических катализаторов гидрирования, приготовленных различными способами: выщелачиванием сплава, газовым промотированием тонких металлических слоев, обработкой водородом высокодисперсных порошков, полученных обезводороживанием скелетного никеля или методом вытеснения, а также восстановлением закиси никеля, приготовленной окислением скелетного никеля при 400°. Обезводороженные, они не активны. Образование активной поверхности, вероятно, происходит в две стадии: сначала создается металлическая поверхность, которая затем взаимодействует с водородом. С активным водородом, в момент выделения обладающим большой проникающей способностью [33], металлический порошок взаимодействует при комнатной температуре, например при выщелачивании Ni — Al-сплава, или даже при —33°, как в случае действия щелочного металла на раствор бромистого никеля в жидком аммиаке. С молекулярным водородом высокодисперсный порошок никеля реагирует лишь при повышенной температуре. В процессе взаимодействия возникают две (или большее число) формы связи водорода с металлом. Часть этого водорода вместе с атомами металла образует активную поверхность. Взаимодействие водорода с металлом, вероятно, представляет собой явление поверхностное. Это подтверждается тем, что количество водорода, содержащегося, например, в скелетных катализаторах никеля и железа, значительно превышает его растворимость в этих металлах. Наличие большого количества поверхностно адсорбированного водорода свидетельствует о большой удельной поверхности скелетного никелевого катализатора.

Все известные в настоящее время катализаторы металлводородного характера обладают высокой активностью в реакциях гидрирования при низкой температуре. Эта высокая активность определяется наличием большого количества активированного водорода на поверхности и свидетельствует об их способности быстро адсорбировать и активировать реагирующие компоненты при нормальном давлении и комнатной температуре. Повидимому, здесь сказывается влияние величин энергий связи до и после разрыва промежуточного мультиплетного комплекса [34], образуемого реагирующими компонентами с активными участками металлводородного катализатора.

В зависимости от природы металла (а также примесей в нем) и условий его взаимодействия с водородом: времени, температуры, давления и других факторов, могут образоваться центры различной удельной активности и избирательности действия. Гидрирование протекает только за счет более активного поверхностно адсорбированного водорода, убыль которого в процессе тотчас компенсируется за счет водорода газовой фазы.

Важной причиной дезактивирования скелетного катализатора является высокая активность структурного водорода, входящего в состав его

поверхностного слоя. Расход структурного водорода в процессе гидрирования приводит к нарушению нормального состава активной поверхности и неизбежно сопровождается дезактивированием катализатора. Поэтому устойчивость катализаторов этого типа зависит от способности гидрируемого вещества обезводороживать катализатор в условиях процесса. Так, например, длительный контакт при комнатной температуре скелетного никелевого катализатора с кетоном Михлера, винилфениловым эфиром, эвгенолом или антрахиноном не оказывает влияния на его активность. Наоборот, нескольких минут контакта с бензохиноном достаточно для того, чтобы катализатор почти нацело дезактивировался. Если скорость стадии химического взаимодействия активированного водорода с гидрируемым соединением больше скорости диффузии и активирования водорода на поверхности катализатора, то последний быстро обезводороживается и дезактивируется. Так, например, при гидрировании бензохинона при 20° не удается избежать частичного обезводороживания (и дезактивирования) скелетного никелевого катализатора и в условиях хорошей диффузии водорода. Это свидетельствует об отставании скорости активирования водорода на катализаторе от скорости химического взаимодействия активированного водорода с бензохиноном [23]. Ясно, что условия подвода водорода к поверхности катализатора и условия, в которых катализатор работает: перемешивание, давление, вязкость системы, температура, время контакта, концентрация, — все эти факторы должны оказать большое влияние на стабильность катализатора.

Поверхностно адсорбированный водород слабее связан с атомами никеля, чем структурный. Он первым встречается и реагирует с гидрируемым соединением и тем защищает активную металлводородную поверхность от разрушающего действия обезводороживания. Можно предвидеть, что катализатор будет более стабилен, если до подачи на него гидрируемого вещества предварительно донасытить его водородом. В условиях повышенного давления расходуемый в процессе поверхностно адсорбированный водород быстро восполняется, и его концентрация на поверхности катализатора в течение всего времени реакции велика. Поэтому повышение давления благоприятно сказывается на активности катализатора и на его устойчивости. При повышении температуры, наоборот, может значительно возрасти скорость взаимодействия гидрируемого соединения со структурным водородом, и катализатор быстрее дезактивируется. Становится понятным, почему скелетный никелевый катализатор применяется главным образом в реакциях гидрирования и совсем редко — в процессах дегидрирования, требующих более высокой температуры.

Устойчивость катализатора зависит также от прочности связи структурный водород — металл. Так, например, малая прочность связи водорода с металлом в скелетном железном катализаторе объясняет необходимость его выщелачивания (а также применения в процессах гидрирования) лишь при невысокой температуре, ниже 100°. Дезактивирование катализатора, вследствие обезводороживания, может маскироваться другими видами отравления и встречаться вместе с ними. Нет необходимости проводить длительные опыты для выяснения роли обезводороживания в дезактивировании катализатора и его устойчивости в данном процессе. Пользуясь химическим методом, можно решить этот вопрос в коротком одночасовом опыте.

Если катализатор дезактивирован вследствие обезводороживания, то обработкой водородом при повышенной температуре можно восстановить металлводородный состав его поверхностного слоя и таким путем восстановить его активность.

Как видно, металлводородный характер поверхностного слоя определяет важнейшие свойства этих катализаторов, область и условия их применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин. ЖРФХО, **61**, 900 (1929).
2. С. З. Рогинский. Журн. физ. химии, **15**, 1 (1941).
3. К. Аблезова, С. З. Рогинский. ДАН СССР, **1**, 487 (1935).
4. К. Аблезова, С. З. Рогинский. Z. phys. Chem., **174**, 449 (1935).
5. К. Аблезова, Т. Целлинская. Журн. физ. химии, **9**, 252 (1937).
6. К. Жадановская, В. Королев, И. Мочан. ДАН СССР, **30**, 26 (1941).
7. Л. Х. Фрейдлин, Н. Зиминова. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 659 (1950).
8. Л. Х. Фрейдлин, Н. Зиминова. ДАН СССР, **74**, 955 (1950).
9. Д. В. Сокольский, В. Друзь. ДАН СССР, **73**, 949 (1950).
10. Д. В. Сокольский, С. Безверхова. Уч. зап. Казахского гос. ун-та им. С. М. Кирова, Химия, **14**, 2, 49 (1952).
11. Ю. Баймаков, Л. Евланников. Журн. физ. химии, **25**, 483 (1951).
12. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский. ДАН СССР, **57**, 157 (1947).
13. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева. ДАН СССР, **91**, 1171 (1953).
14. Н. С. Курнаков, Г. Уразов, А. Григорьев. ЖРФХО, **50**, 274 (1918).
15. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева. ДАН СССР, **91**, 1349 (1953).
16. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева. ДАН СССР, **83**, 105 (1952).
17. J. Urushibara. Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, № 4, 280 (1952); Химия и химическая технология, № 8, 7 (1953).
18. G. Watt, D. Davies. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3753 (1948).
19. G. Watt, W. Roper, S. Parker. J. Am. Chem. Soc., **73**, 5791 (1951).
20. G. Watt, P. Mayfield. J. Am. Chem. Soc., **75**, 1760 (1953).
21. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева. ДАН СССР, **91**, 569 (1953).
22. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1111 (1953).
23. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева. ДАН СССР, **81**, 59 (1951).
24. J. Aubry. Bull. Soc. Chim., **5**, 1333 (1938).
25. R. Paul. Bull. Soc. Chim., **7**, 296 (1940).
26. В. Ипатьев, H. Pines. J. Am. Chem. Soc., **72**, 5320 (1950).
27. G. Dupont, P. Piganiol. Bull. Soc. Chim., **6**, 322 (1939).
28. H. Smith, J. Fuzek. J. Am. Chem. Soc., **68**, 229 (1946).
29. F. Fischer, K. Meyer. Ber., **67**, 253 (1934).
30. A. Taylor, J. Weiss. Nature, **141**, № 3580, 1055 (1938).
31. Л. Х. Фрейдлин, Н. Зиминова. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 145 (1951).
32. Л. Кефели, С. Лельчук. ДАН СССР, **84**, 285 (1952).
33. К. Аблезова, С. З. Рогинский. ДАН СССР, **1**, 490 (1935).
34. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, **16**, вып. 6, 792 (1946).

В. Б. АЛЕСКОВСКИЙ

О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВ, ОБЛАДАЮЩИХ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

ВВЕДЕНИЕ

После установления около 150 лет назад закона постоянства состава, множество твердых соединений, не подчиняющихся этому закону, в том числе все твердые вещества, обладающие поглотительной способностью и каталитической активностью, были низведены в разряд неопределенных соединений и исключены, таким образом, из химической систематики.

Но уже в 1886 г. Д. И. Менделеев в «Заметке о влиянии прикосновения на ход химических превращений» рассмотрел в общем виде взаимодействие любых соприкасающихся тел, отвлекаясь от изменений состава и придавая главное значение устойчивости «подвижного атомного равновесия» в строении взаимодействующих веществ — прочности строения. Как пишет сам великий ученый, ему удалось, таким образом, уяснить «весь смысл контактных — т. е. каталитических — явлений».

Позднее (1886), на примере растворов, Д. И. Менделеев показал, что неопределенные соединения являются настоящими химическими соединениями, лишь находящимися в состоянии диссоциации.

Развивая взгляды Д. И. Менделеева, Н. С. Курнаков в начале нашего века при помощи своего знаменитого метода анализа открыл химически индивидуальные вещества переменного состава и установил, что такие вещества, наряду с соединениями постоянного состава — дальтонидами, образуют обширный класс соединений переменного состава — бертоллидов.

Б. Ф. Ормонт (1946—1947) рассмотрел связь бертоллидного или дальтонидного характера соединений с агрегатными состояниями вещества, типом кристаллического строения, условиями его образования и существования, отметив распространенность «бертоллидов в широком смысле, т. е. соединений переменного состава с дробными отношениями атомных концентраций».

Исходя из типа химического строения твердых веществ, С. А. Щукарев (1947) пришел к выводу, что высокомолекулярные соединения любого вида — органические и минеральные, ионные или построенные из атомов, соединенных гомеополярными связями, являются неопределенными соединениями.

Перефразируя этот вывод: неопределенные соединения являются высокомолекулярными соединениями, мы прямо приходим к общему представлению о химическом строении неопределенных соединений, открывающему

перед исследователями химических превращений твердых веществ новые горизонты.

Возьмем, например, интересующую нас область химического поглощения (сорбции) и катализа. Здесь со времен известных исследований Ленгмюра применяется почти исключительно «поверхностный» подход. Так, предполагается образование на поверхности твердых тел в ходе химического поглощения «мономолекулярной пленки», состоящей из атомов, удерживаемых «силами валентности». Или же принимается более близкое действительности представление о поверхностных химических соединениях, созданное Н. А. Шиловым и его учениками (1928) и развитое ими в теорию поверхностных химических соединений, приобретающую в настоящее время все более и более широкое признание.

Однако возможности «поверхностного» исследования поглотителей и катализаторов в принципе ограничены. Во многих случаях, в особенности при попытках поставить научно обоснованный синтез активных твердых веществ, нельзя больше обходиться без рассмотрения химического строения этих веществ. В то же время задача установления химического строения поглотителей и катализаторов вполне разрешима методами общей химии высокомолекулярных веществ в сочетании с методами кристаллохимии.

Несомненно, что установление химического строения твердых веществ, обладающих поглотительной способностью и каталитическим действием, является одним из важнейших условий возрождения на новой, методологической и опытной основе химической теории катализа.

Намечая в общих чертах перспективу развития последней, Г. К. Боресков [1] привел опытные данные, проливающие свет на некоторые важные вопросы теории катализа. Г. К. Боресков нашел, что условия приготовления катализаторов, от которых зависят величина кристаллитов и другие особенности строения, вопреки распространенному мнению, не имеют значения: удельная активность ряда катализаторов одинакового состава, приготовленных при разных условиях, выражается величинами одного порядка.

Подобную же закономерность в отношении сорбции парообразных веществ ранее установил А. В. Киселев, наблюдавший, что ряд различных по структуре сорбентов одного и того же химического состава поглощает на единицу поверхности одно и то же количество сорбтива. Множество данных об эквивалентности ионного обмена, о соблюдении некоторых стехиометрических соотношений в реакциях поверхностных химических соединений, вместе с приведенными выше новыми опытными данными, указывает на то, что общие законы химического взаимодействия распространяются и на область химических превращений твердых веществ, хотя и в преображенном виде. Главная особенность интересующих нас химических превращений, отличающая их от всех других химических превращений, указана Д. И. Менделеевым. Она заключается в том, что в таких превращениях участвуют вещества, химическое строение которых сохраняется, по крайней мере в своих основных частях, от начала до конца реакции; не удивительно, что к числу таких веществ относятся твердые вещества, отличающиеся особо прочным строением. При этом, с внешней стороны, дело выглядит так, как будто твердое вещество не изменяется, реакция локализуется на поверхности.

Н. Н. Семенов (1928) указал на участие поверхности в реакциях, протекающих в объеме, предполагая, что обрыв цепи происходит благодаря захвату «твердой поверхностью стенки радикала с образованием на поверхности химического, хотя быть может и непрочного соединения» [2].

М. В. Поляков (1934) открыл гомогенно-гетерогенный характер ряда каталитических реакций, зависящий от рождения радикалов на поверхности и перехода их в объем.

В. В. Воеводский и В. Н. Кондратьев (1950) объясняли появление радикалов над поверхностью как результат химического взаимодействия активируемого вещества с катализатором, учитывая вместе с тем, что и поверхность катализатора может приобретать при этом новые свойства, от чего, может быть, и зависит наблюдающееся в ряде случаев повышение в ходе катализа активности катализатора.

В 1951 г. с гипотезой о цепном механизме гетерогенного катализа выступил Н. Н. Семенов [2], отметив в то же время, что высказанная им гипотеза «требует обоснования главного предположения о наличии свободных валентностей на поверхности твердого тела».

В настоящее время имеется много данных для обоснования этого предположения. Примем его. И это сразу же возвращает нас к вопросу о том, какому химическому строению принадлежат свободные валентности, почему данное строение сохраняется (ведь свободные валентности должны постоянно возрождаться!), несмотря на то, что твердое вещество претерпевает химические превращения[1].

Итак, перед нами вопрос о том, каким должно быть химическое строение сорбентов и катализаторов, чтобы отвечать условиям активности и устойчивости, чтобы отвечать, в конечном счете, сумме известных опытных данных.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Нельзя не заметить общности природы, родственности твердых поглотителей (сорбентов) и катализаторов. Всегда можно подобрать такие условия, когда первые действуют как катализаторы; последние же в сущности являются во всех случаях не чем иным, как поглотителями, преобразующими поглощенные вещества. Поэтому есть все основания объединить рассмотрение поглотителей и катализаторов.

Принято считать, что строение активных твердых тел складывается из отдельных элементарных кристалликов («блочное строение») и что чем мельче эти кристаллики, тем выше активность поглотителей и катализаторов.

Сопоставление некоторых известных фактов заставляет, однако, отказаться от этой гипотезы. Достаточно указать лишь на неустойчивость очень малых кристалликов, на их естественное стремление соединяться в более крупные образования, на уменьшение, по данным П. Д. Данкова и А. А. Кочеткова, А. М. Рубинштейна и Н. А. Прибытковой, активности катализаторов, повидимому, до нуля после достижения оптимальных размеров кристалликов и дальнейшего их уменьшения и, наконец, на выдающуюся активность отнюдь не мелкокристаллических цеолитов.

По теории А. М. Бутлерова, природа тел определяется их составом и химическим строением. Тип химического строения активных твердых тел можно установить, рассмотрев главнейшие пути их получения, а именно следующие:

А. Соединение частиц исходных веществ в одно целое в процессах поликонденсации и полимеризации, к которым относятся: смолообразование,

---

[1] Мы привыкли рассматривать химическое превращение прежде всего как акт расчленения молекул реагирующих веществ.

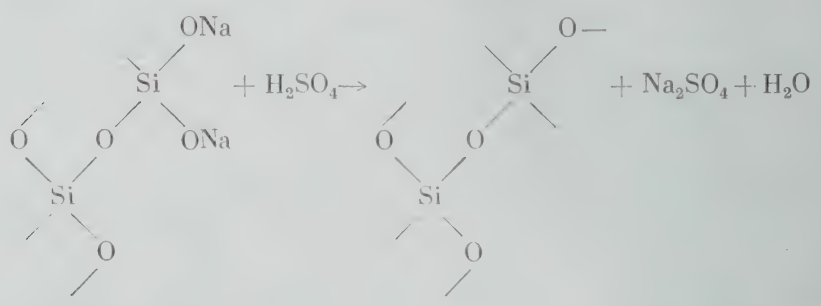
студнеобразование, спекание и, отчасти, кристаллизация главным образом как процесс изменения строения и состава (за счет сорбции) готового тела — «старение». Таким путем получаются активные гели, ионообменные смолы, ряд важных поглотителей и катализаторов.

Б. Извлечение из сложного соединения более простого вещества в процессах выщелачивания, выжигания (обжига), термического разложения и т. п. Таким путем получают: активные угли, активный кремнезем, так называемые отбеливающие земли и другие важные активные твердые тела.

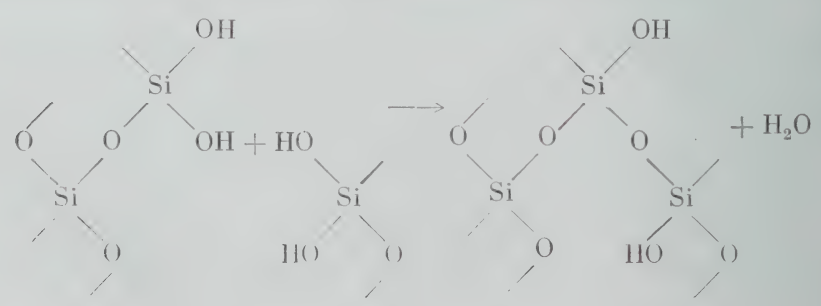
В. Сочетание процессов соединения и извлечения. Например, получение скелетных катализаторов путем выщелачивания сплавов, получение минеральных поглотителей путем сплавления и затем выщелачивания, и др.

Нетрудно заметить, что все эти пути приводят к одному результату: получаемые активные вещества являются высокомолекулярными веществами. Взглянем, например, на процесс студнеобразования. Как особенно ясно показал В. И. Курбатов [3], этот процесс заключается в последовательной химической конденсации, которая в конце концов приводит к образованию гигантской молекулы, включающей в себя растворитель и все наличные частицы студнеобразующего вещества. Исходя из подобного же представления, А. В. Киселев [4] методами сорбционного исследования впервые установил строение активной поверхности силикагеля.

В. Б. Алесковский [5] предположил, что при разложении кислотой метасиликата натрия, из которого обычно получается кремнеземный студень — силикагель, должны освобождаться не разрозненные молекулы кремнекислоты, а сразу же длинные кремнекислородные цепи

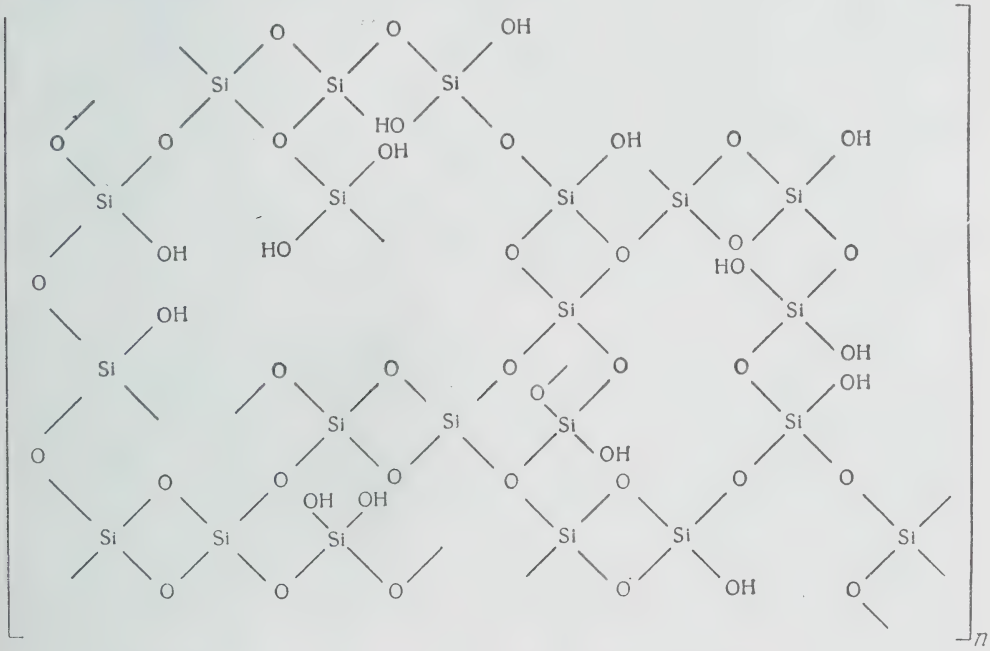


Последние немедленно оводняются. Но это не лишает их свободы взаимодействия. При удачных столкновениях идет реакция



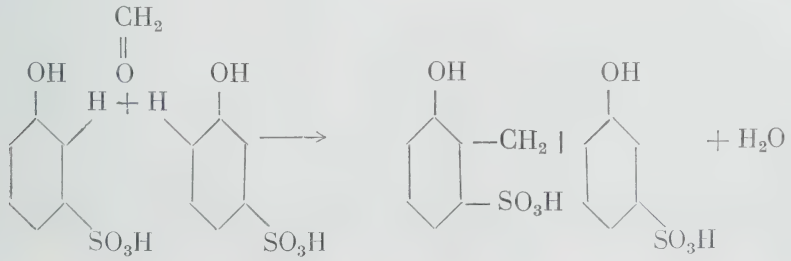
В процессе поликонденсации кремнекислородные цепи срастаются, но лишь в немногих точках, так как все они находятся в беспорядочном движении, и правильное наложение одних цепей на другие невозможно. Именно поэтому образуется не правильная кристаллическая решетка, а неупорядоченное неплотное каркасное строение — водный кремнезем выделяется в виде студня. При срастании цепей, очевидно, вступает в действие только часть наличных «свободных связей». Бо́льшая же часть их насыщается водой и растворенными веществами. После промывки и сушки — когда продолжается процесс поликонденсации — взамен значительной части воды в строение твердого тела внедряются газообразные (парообразные) вещества, присутствующие в окружающем пространстве.

Химическое строение активного водного кремнезема отражается следующей примерной структурной формулой:



Подобным же путем получаются и другие минеральные гели, например хромогель [6], алюмогель, смешанные алюмосиликатные гели [7].

Большое сходство с процессом студнеобразования имеет смолообразование, которое используется для получения важных ионообменных поглотителей. Здесь также, как известно, протекает процесс поликонденсации. Указывают [8], например, что одна из ионообменных смол получается в результате следующей реакции:



При избытке формальдегида образуются длинные цепи, которые связываются друг с другом метиленовыми мостиками, образуя рыхлую пространственную сетку. Следует отметить, что взаимодействие беспорядочно движущихся цепей и здесь приводит, конечно, к образованию очень неупорядоченного строения, что иногда упускается из виду при описании структуры ионообменников. Известные структурные формулы искусственных смол отражают высокомолекулярное строение этих активных твердых тел.

Обратимся к примерам химического извлечения.

Известно, что при благоприятных условиях химическое превращение твердого вещества может проходить без изменения исходного кристаллического строения. При этом вновь возникающие соединения нередко имеют чужую кристаллическую структуру, заимствованную у исходных веществ, и представляют собой так называемые псевдоморфозы. При достаточно сильном и продолжительном нагревании псевдоморфные вещества приобретают кристаллическое строение, обычное для данного химического состава, но не сразу, а переходя через промежуточное состояние, в котором нельзя различить ни следов исходного строения, ни зародышей новой кристаллической структуры. Судя по рентгенограммам, вещество, находящееся в промежуточном состоянии, аморфно.

С. З. Рогинский [9] отметил, что сохранение исходного кристаллического строения продуктами реакции возможно только в том случае, когда реакция идет с выделением лишь незначительного количества энергии или с поглощением энергии. К подобному же выводу пришла Л. К. Ленинь [10], рассматривая условия образования поверхностных соединений.

Протекание в твердой фазе реакций, не связанных с перестройкой кристаллической решетки, предопределяется большей подвижностью одной части атомов (ионов) и особой прочностью, устойчивостью взаимной связи другой, значительной части атомов (ионов), составляющих данную кристаллическую структуру. Обычно наиболее прочно связанными оказываются анионы. Сравнительно небольшие катионы значительно более подвижны. Они чаще всего первые покидают пределы исходного кристаллического строения.

Удаление непрочно связанных атомов или ионов приводит к выделению вещества, находящегося в неустойчивом состоянии и представляющего собой псевдоморфозу по соответствующему исходному веществу. Однако благодаря тому, что без значительного притока энергии извне ломка сохранившихся прочных междуатомных связей начаться не может, переход в более устойчивое состояние путем перестройки кристаллической решетки практически невозможен. Зато вполне доступен другой путь перехода в устойчивое состояние. Это — путь поглощения из окружающей среды атомов, ионов или молекул, уплотняющих ненасыщенное строение.

Важным частным случаем химического извлечения ненасыщенного вещества более простого состава из сложных соединений является так называемое активирование угля, т. е. химическая обработка углеродистого материала, обычно угля-сырца, которая приводит к выделению почти чистого вещества, находящегося в активном состоянии, сохраняющего в своем строении некоторые черты структуры исходного вещества — древесины. Уголь имеет каркасное строение [11] (см. рис. 1, *а*) и представляет собой, несомненно, высокомолекулярное вещество.

Большое внутреннее сходство с процессом активирования угля имеет внешне непохожий на него процесс выщелачивания. В процессе выщелачивания, так же как и при обжиге угля-сырца, происходит выделение

химическим путем простейших соединений тех или иных элементов в виде активного твердого тела при отрыве и удалении из исходных веществ менее прочно связанных атомов или атомных групп.

Выщелачивание минеральных соединений кислотой издавна служило для приготовления так называемых отбеливающих земель. Замечено, что под действием кислоты некоторая часть атомов удаляется из состава исходных соединений, обычно силиматов или алюмосиликатов, вследствие

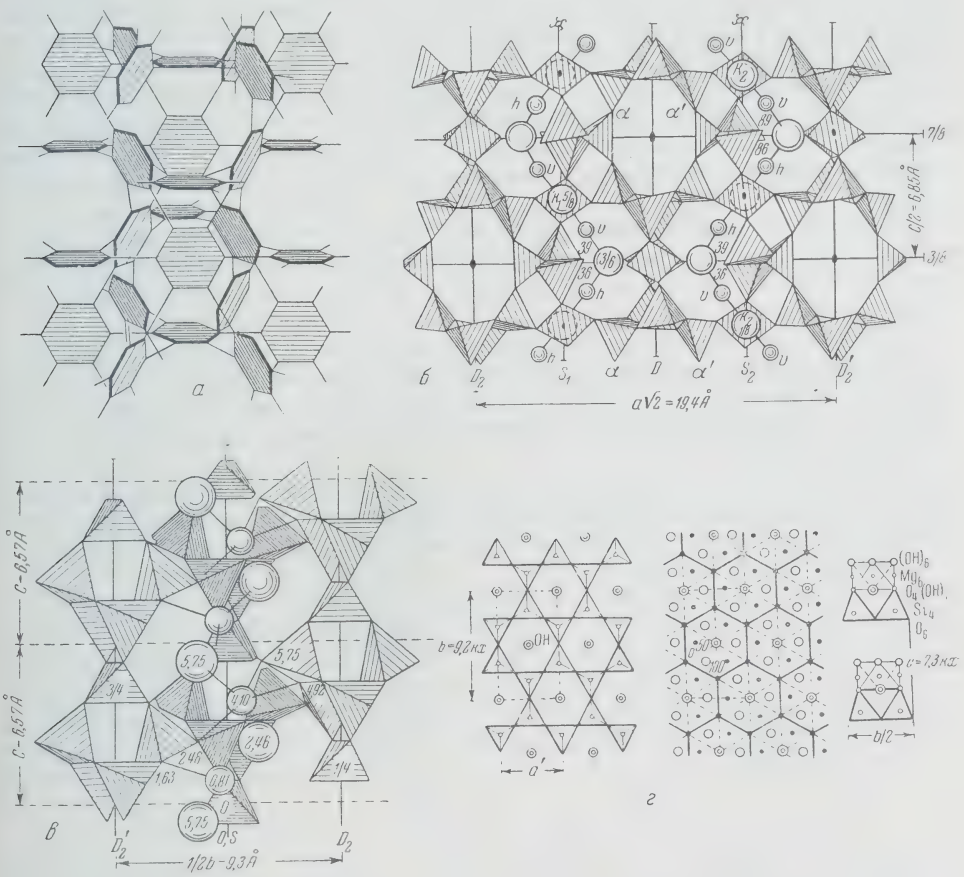


Рис. 1. Каркасное строение некоторых твердых веществ.

а — уголь; *б* — анальцим; *в* — натролит; *г* — змеевик

чего доля кремнезема в составе образующихся соединений соответственно увеличивается.

Кислотная обработка цеолитов является особенно показательным примером выщелачивания. Дело в том, что, согласно рентгеновским данным, строение цеолитов имеет своей основой прочный алюмокремнеземный каркас, представляющий собой высокомолекулярный анион, который несет на себе относительно слабо связанные одно- и двухвалентные катионы и молекулы воды, газов воздуха и др. Кислота обнажает каркас кристаллического строения минерала, который сохраняет при этом «общую архитектуру цеолита, хотя и в расшатанном виде, что можно сравнить с фермами и балками, освобожденными от своей обшивки» [12].

Одни цеолиты, как, например, анальцим и шабазит, имеют в своем строении объемный трехмерный каркас (рис. 1, *б*), другие, пластинчатые, цеолиты, как гейландит, — слоистый и третьи, волокнистые, цеолиты, как натролит, обладают кристаллическим каркасом в виде разрозненных алюмокремнекислородных цепей (рис. 1, *в*).

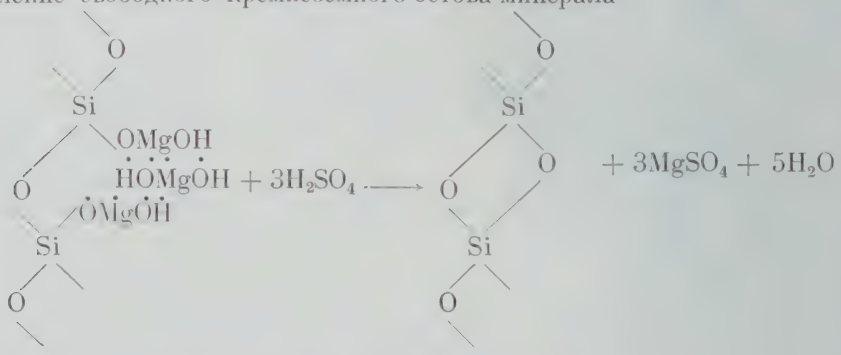
Вполне естественно, что цеолиты, имеющие объемный и слоистый каркасы, при выщелачивании дают твердые алюмокремнеземные остатки. Волокнистые цеолиты образуют при этом слизистые, студнеобразные остатки. Но и в последних предполагается правильное расположение частиц.

Следует обратить внимание на то, что метасиликаты, в строении которых имеется прочный пластинчатый кремнекислородный каркас, дают в результате кислотной обработки твердые кремнеземные остатки, в то время как ортосиликаты, основой строения которых служат разрозненные кремнекислородные островки, образуют в этих условиях кремнеземный студень.

Интересные данные были получены при исследовании процесса выщелачивания змеевика — водного метасиликата магния $[Si_2O_5(MgOH)_2]Mg(OH)_2$, в котором часть ионов магния замещена различными одно- и двухвалентными катионами.

Строение слоистой разновидности змеевика — антигорита, подобно структуре хризотил-асбеста, установленной по рентгеновским данным [13] (рис. 1, *г*). В этом строении нетрудно различить слоистый каркас в виде сдвоенных кремнекислородных ажурных сеток, несущих на себе катионы и молекулы воды.

В. Б. Алесковский [2,14] предположил, что при взаимодействии змеевика с кислотой происходит удаление катионов с раствором солей и выделение свободного кремнеземного остова минерала



По мере того как происходит выщелачивание катионов, обрывки кремнекислородных сеток сближаются и там, где им не мешают включения еще не удаленных катионов, сдваиваются, образуя более прочные «бесконечные» кремнекислородные слои, подобные сдвоенным кремнеземным слоям, выделяемым при выщелачивании гейландита.

Имея в виду наблюдаемое подобие внешних очертаний зерен до и после выщелачивания, а также одну и ту же величину плотности кремнеземного каркаса, рассчитанную до и измеренную после выщелачивания [2,24], можно предполагать, что остов строения змеевика не подвергается сколько-нибудь значительной перестройке в результате выделения. Пользуясь данными опытов по сокращению объема вещества в процессе освобождения кремнеземного остова, оказалось возможным рассчитать объем поглощающего пространства, т. е. объем пор, образующихся при выще-

лачивании змеевика. Данные расчета суммарного объема пор хорошо согласовались с данными опытов по поглощению активным кремнеземом паров воды.

На основании сделанных наблюдений была принята каркасная модель строения активного кремнезема.

ОСТОВНАЯ ГИПОТЕЗА

Обобщая данные синтеза, химического и рентгеноструктурного анализов, сорбционного исследования и данные исследований химических превращений активных твердых тел в свете теории поверхностных химических соединений, можно заключить, что строению поглотителей и катализаторов свойственны определенные характерные черты, общие для этих активных твердых тел. Независимо от того, получено ли данное активное твердое тело путем соединения или химического извлечения (см. выше), в его строении всегда можно различить: остов и облекающие остов атомы и группы атомов. Наличие остова и сообщает строению катализаторов ту устойчивость «подвижного атомного равновесия», которому придавал такое значение Д. И. Менделеев.

В строение остова входят атомы трех-, четырехвалентных элементов, отличающихся очень прочными связями (Al, Fe, B, C, Si и др.), нередко в сочетании с атомами кислорода (≡Si—O—Si≡, ≡Si—O—Al =), реже с другими элементами. Облекающие атомы и атомные группы — это атомы одно-, двух-, трехвалентных элементов (H, O, OH, K, Na, Fe, SO_2H, NH_2 и др.).

С химической точки зрения остов — ненасыщенное высокомолекулярное образование макроскопических размеров — представляет собой макрорадикал, $[Ш]^{n\cdot}$, а облекающие остов атомы или группы атомов (ионы) — функциональные группы, A_1, A_2, A_3 . . . высокомолекулярного соединения; $n\cdot$ — количество свободных мест, «свободных валентностей», выраженное в грамм-эквивалентах. Учитывая данные сорбционных исследований М. М. Дубинина, А. В. Киселева и других исследователей, нетрудно представить строение частицы активного твердого тела (рис. 2).

Наличие в строении активных высокомолекулярных соединений макрорадикала предопределяет протекание их химических превращений по пути образования псевдоморфоз

$$A^1_n[Ш] \rightarrow A^1_{n-m} A^2_m [Ш] \rightarrow A^1_{n-m} A^2_{m-p} A^3_p [Ш] \text{ и т. д.}$$

Или в обратном порядке, вплоть до выделения свободного макрорадикала $Ш^{n\cdot}$; здесь $(n-m)+(m-p)+p=n$ — количество грамм-эквивалентов.

Псевдоморфозы составляют бесконечные ряды переменных (неопределенных) соединений одного типа строения, отличающихся только соотношением количества функциональных групп (свободных мест) разного рода. Эти соотношения для каждого данного рода высокомолекулярных соединений находятся в определенных пределах; крайние члены каждого ряда — вещества постоянного состава (например, гипотетические и реально существующие: $(Si_2O_5H_2)_n$ и $(SiO_2)_n$, $(H_2MnO_3)_n$ и $(MnO_2)_n$, $(Mn_2O_3)_n$ и $(Mn_3O_4)_n$ и др.

Каждый данный макрорадикал, в зависимости от состава и строения, может быть связан только с определенными функциональными группами и оказывает при этом влияние на их активность и направление химических функций.

Химическое поглощение обычно протекает по следующему пути: $A_n[Ш] + x \cdot B \rightarrow A_{n-y} B_y [Ш] + yA + (x-y) B$. Полученное таким путем новое высокомолекулярное соединение находится в равновесии с остатком

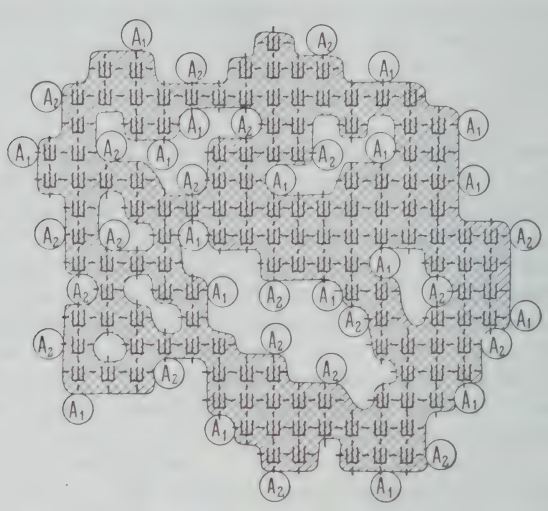


Рис. 2. Схематическое изображение мельчайшей частицы активного твердого тела в разрезе

исходных веществ и выделившимися веществами, обмениваясь с ними атомами (ионами), группами атомов (молекулами)

$$A_{n-y} B_y [Ш] + yA + (x-y) B \rightleftarrows A_{n-y+z} B_{y-z} [Ш] + (y-z) A + (x-y+z) B.$$

Мы видим, что высокомолекулярное — «неопределенное» — соединение, как указывал Д. И. Менделеев, постоянно находится в состоянии диссоциации, изменяя свой состав с изменением состава окружающей среды, температуры и т. п.

Десорбция при нагревании приводит обычно к неполному выделению макрорадикала

$$A_m B_y [Ш] \rightarrow \{A_m B_{y-u} [Ш]\}^{u\cdot} + u \cdot B,$$

или вообще

$$A_m B_y [Ш] \rightarrow \{A_{n-z} B_{y-u} [Ш]\}^{(z+u)\cdot} + zA + u \cdot B.$$

Макрорадикалы являются, в принципе, достаточно устойчивыми образованиями[1], причем устойчивость их повышается с ростом температуры до некоторого предела. Отсюда — возможность выделения свободных макрорадикалов при простом нагревании активных твердых тел.

При столкновении молекул с макрорадикалом, согласно теории, развиваемой Н. Н. Семеновым, возможно образование просто радикалов:

$$\{A_{n-x} [Ш]\}^{x\cdot} + x \cdot B_2 \rightleftarrows A_{n-x} B_x [Ш] + xB^{\cdot}.$$

Главное здесь — разрыв связей в молекулах B_2 при взаимодействии их с макрорадикалом. *Образование радикалов $B^{\cdot}$ может и не привести к*

[1] Возможность выделения свободных макрорадикалов в настоящее время, когда установлена возможность сравнительно долгого существования радикалов, менее сложных, вряд ли может вызывать сомнения.

развитию цепного процесса над поверхностью, так как обычно очень велика возможность обрыва цепи благодаря соударению радикалов с поверхностью. Тогда при благоприятных условиях химическое превращение может пойти по иному пути.

В одном из возможных общих случаев высокомолекулярное соединение $A_n[Ш]$, способное взаимодействовать с B с образованием функциональных групп AB, а затем соответствующих свободных мест, сохраняющее при всех превращениях один и тот же макрорадикал $[Ш]^{n\cdot}$, при соприкосновении со смесью (A+B) может явиться катализатором реакции A+B=AB в условиях, обеспечивающих десорбцию AB. Сначала идет формирование активного соединения

$$A_n[Ш] + mB \rightarrow A_{n-m}(AB)_m[Ш] \xrightarrow{\text{нагрев.}} \{A_{n-m}(AB)_{m-k}[Ш]\}^{k\cdot} + k\cdot AB.$$

Например, при нагревании платины в присутствии кислорода возможно образование высокомолекулярного («поверхностного») окисла, который реагирует с водородом

$$O_n[Pt] + 0{,}5\,mH_2 \rightarrow O_{n-m}(OH)_m[Pt] \xrightarrow{\text{нагрев.}} \{O_{n-m+k}(OH)_{m-2k}[Pt]\}^{k\cdot} + \\ + kH_2O.$$

Если при этом образуется такой набор функциональных групп и свободных мест, при наличии которого возможно одновременное протекание химических превращений твердого вещества в двух или нескольких взаимно противоположных направлениях за счет изменения только функциональных групп, но не макрорадикала активного высокомолекулярного соединения, то при притоке реагирующих веществ (например, кислорода и водорода) протекает непрерывный процесс — катализ:

$$1.\ \{A_a(AB)_b[Ш]\}^{k\cdot} + B \rightarrow \{A_{a-1}(AB)_{b+1}[Ш]\}^{k\cdot}$$
$$2.\ \{A_{a-1}(AB)_{b+1}[Ш]\}^{k\cdot} \rightarrow \{A_{a-1}(AB)_b[Ш]\}^{(k+1)\cdot} + AB$$
$$3.\ \{A_{a-1}(AB)_b[Ш]\}^{(k+1)\cdot} + A \rightarrow \{A_a(AB)_b[Ш]\}^{k\cdot}$$
$$\overline{A + B = AB}$$

В каждых данных условиях образуется высокомолекулярное соединение некоторого среднего состава и средней ненасыщенности

$$\left\{A_a \underset{mAB}{\overset{mB}{\rightleftarrows}} (AB)_b[Ш]\right\}^{c.} \quad \text{например} \quad \left\{O_a \underset{mH_2O}{\overset{mH_2}{\rightleftarrows}} (OH)_b[Pt]\right\}^{c.} \quad (mA,\ 0{,}5\,mO_2)$$

Реакции 1, 2, 3 протекают одновременно в различных точках поверхности (отнюдь не последовательно).

Как указали В. В. Воеводский и В. Н. Кондратьев, поверхность катализатора — точнее активное высокомолекулярное вещество — приобретает новые свойства в результате химического воздействия на него каталитически преобразуемых веществ. Эти свойства зависят от химического характера образовавшихся функциональных групп.

Важно отметить, что на долю функциональных групп приходится сравнительно небольшое количество вещества, основная масса которого сосредоточена в макрорадикале активного соединения. Поэтому очень малое количество поглощенных веществ может сильно изменять химические свойства высокомолекулярных соединений, в особен-

ности их каталитические свойства. Дело в том, что изменение только части функциональных групп может «испортить» набор функциональных групп и свободных мест, обусловливающих непрерывный ход катализа: катализатор «отравляется» небольшими количествами примесей. Таким же образом можно объяснить и активирование катализаторов некоторыми дозами примесей.

ОПЫТЫ, ДЕМОНСТРИРУЮЩИЕ СУЩЕСТВОВАНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ [15]

1. 25 г порошка силикагеля (частицы размером около 0,01 мм) нагревались в колбе в течение 3 час. до 350°. Затем еще горячая колба, плотно закрытая пробкой, была охлаждена и опрокинута. При этом дно

Рис. 3. Колбы с порошком силикагеля до высушивания (слева) и после высушивания

и стенки колбы оказались облепленными частицами силикагеля, и содержимое колбы напоминало слегка увлажненный фосфорный ангидрид. Такой же порошок воздушносухого силикагеля проявлял в холостом опыте свою обычную сыпучесть (рис. 3). Опыт показал, что освобождение частиц активного твердого тела от поглощенных веществ, в данном опыте главным образом от воды, приводит к появлению между ними значительных сил притяжения, заметных даже в случае сравнительно крупных частиц.

В других опытах удаление поглощенных веществ достигалось погружением порошка силикагеля в четыреххлористый углерод и другие неполярные растворители.

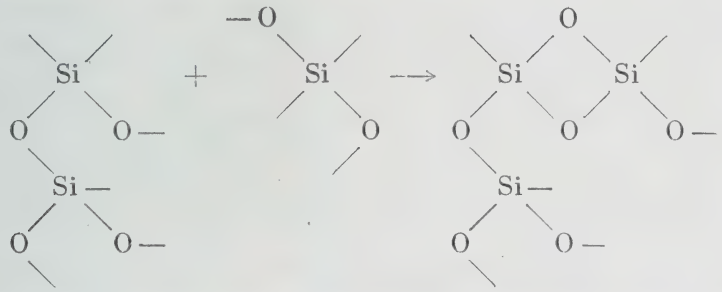
2. 8,75 г порошка силикагеля, занимающего после уплотнения (постукиванием мерного цилиндра) 28 мл, были залиты 25 мл четыреххлористого углерода. При этом наблюдалось бурное выделение пузырьков газа. В течение 2—3 мин. образовавшаяся густая коричневатая полупрозрачная масса сильно встряхивалась. В результате была получена студнеподобная масса, содержавшая в 4,6 раза больше CCl_4, чем силикагеля; объем сократился на 38%; плотность слоя студнеподобной массы составляла 0,49 г/мл.

3. Около 0,4 г сухого порошка силикагеля (размеры частиц от 0,15 до 0,07 мм) были залиты в пробирке примерно 5 мл CCl_4 и нагреты на водяной бане при 80—85° до удаления избытка жидкости. Было получено около 1,5 г полупрозрачной студнеподобной массы. Содержание CCl_4 в данном случае превышало содержание силикагеля почти в 3 раза. Так как студнеподобная масса образовывалась при нагревании, соединение частиц было более полным, масса получалась плотнее — отсюда и меньшее содержание CCl_4 по сравнению с предыдущим опытом. Во всех опытах наблюдались явления, связанные с постепенным уплотнением строения (синерезис). После испарения растворителя оставался хрупкий пористый кремнеземный скелет.

4. К 2 г студнеподобной массы было прилито 0,3 мл эфира, при этом наблюдалось помутнение и некоторое разжижение массы. Было также замечено, что при введении меньше 3% (по весу) этилового спирта студнеподобная масса остается прозрачной, но мутнеет при введении 3,4% спирта.

По данным А. В. Киселева и др. [16], поглощение силикагелем эфира, спирта и тому подобных веществ идет путем использования химических связей, принадлежащих кремнеземным частицам. Именно благодаря этому в наших опытах происходило разъединение частиц, очевидно, связанных друг с другом теми же связями.

Главный вывод из приведенных опытов заключается в том, что удаление поглощенных веществ — разложение высокомолекулярного водного кремнезема $[SiO_a]_m H_n(OH)_n$* — приводит к выделению частицы ненасыщенного твердого вещества — макрорадикала $[SiO_a]^{2n\cdot}$, — способного к полимеризации



и т. д.

Если это так, то при соприкосновении молекул с подобного рода макрорадикалами должны образовываться соответствующие радикалы. Следующие опыты подтвердили это предположение.

5. Смесь порошков силикагеля и иодистого калия была помещена в колбу и нагрета. После прекращения видимого выделения паров воды, в колбу была опущена крахмальная бумажка, которая сразу же указала на присутствие иода. Термометр, опущенный на поверхность смеси, показывал около 120°; особенно сильное выделение иода наблюдалось при 180°, т. е. при температуре, которой отвечает высокая степень обезвоживания.

6. Порошок силикагеля был помещен в колбу и нагрет до 180°; после приливания нескольких капель CCl_4 в колбу была опущена бумажка, пропитанная иодистым калием и крахмалом, которая посинела. Было замечено также образование желто-зеленых тяжелых паров над поверхностью силикагеля и при продолжительном нагревании — образование темного маслянистого налета на стенках колбы.

* $4 > a \geqslant 2$.

Если учесть, что иодистый калий плавится без разложения при 677°, а четыреххлористый углерод разлагается при температуре, повидимому, не ниже 600—700°, то единственным объяснением опытов 5 и 6 является ссылка на каталитическое действие силикагеля. Мы объясняем это действие выделением, вероятно неполным, свободных макрорадикалов и их взаимодействием с иодистым калием или четыреххлористым углеродом при участии кислорода воздуха. При этом, согласно с выводами Н. Н. Семенова и В. Н. Кондратьева, мы предполагаем следующее начало процесса:

$$[SiO_a]H_n(OH)_n \xrightarrow{\text{нагревание}} [SiO_a]^{2n\cdot} + nH_2O;$$

$$[SiO_a]^{2n\cdot} + CCl_4 \rightarrow [SiO_a]^{(2n-1)\cdot}\cdot CCl_3 + Cl.$$

Опыты 1—6 многократно повторялись в различных видоизменениях. При этом во всех случаях наблюдалась отличная воспроизводимость качественных и количественных результатов.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОЙ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА — ПСЕВДОМОРФОЗЫ ПО МАГНЕТИТУ

Почему вещества одного и того же состава, но различного кристаллического строения неодинаково каталитически активны? Почему твердое вещество, участвуя в каталитическом превращении, явно изменяясь химически, не претерпевает при этом видимых изменений?[1]. Не касаясь существующих объяснений этих вопросов, рассмотрим некоторые данные опытов, основанных на изложенных выше допущениях остовной гипотезы.

1. Из раствора железного купороса $FeSO_4$ была осаждена аммиаком водная закись железа, промыта водой и высушена при 200—220°. При этом шло самопроизвольное окисление на воздухе, и было получено красно-бурое вещество, представляющее собой, по данным химического и рентгеноструктурного анализа, γ-Fe_2O_3, магнитную окись железа, содержащую переменное количество воды. Это вещество оказалось каталитически высокоактивным по отношению к окислению водорода, аммиака, сернистого газа и паров этилового спирта. Полученная при тех же условиях, но из раствора $Fe_2(SO_4)_3$ немагнитная окись железа (так называемый феррогель) сама по себе была неактивна, но приобретала активность при нагревании в среде перечисленных выше веществ в смеси с кислородом выше 350°, превращаясь в магнетит, в ряде случаев с примесью металлического железа.

Таким образом, оказалось, что каталитическая активность проявляется только магнитной окисью железа γ-Fe_2O_3, представляющей собой псевдоморфозу по магнетиту, т. е. вещество, имеющее, так же как магнетит Fe_3O_4, кристаллическую структуру типа шпинели, но свой химический состав.

2. Связь каталитической способности с псевдоморфными превращениями твердого вещества понятна из следующего. Если окись железа действительно участвует в реакции окисления водорода или других веществ, т. е., как можно предполагать, претерпевает в разных точках вещества одновременно восстановление и окисление, то каталитической активностью может обладать только то ее полиморфное видоизменение, которое ни под действием водорода, ни под действием кислорода не изменяет своего кристаллического строения. Ведь любые изменения кристаллической

[1] Неизменяемость катализаторов — их отличительное свойство — до настоящего времени часто принимается как нечто, само собой разумеющееся.

структуры, очевидно, должны (с любой точки зрения) привести к потере активности. γ-Fe_2O_3 и является таким полиморфным видоизменением окиси железа, которое позволяет осуществлять взаимные переходы через множество промежуточных состояний без изменения типа кристаллического строения:

$$\gamma\text{-}Fe_2O_3 \underset{O_2}{\overset{H_2}{\rightleftarrows}} Fe_3O_4.$$

На этом примере мы видим, что единственная возможность сохранить макромолекулам вещества строение исходного макрорадикала заключается в осуществлении псевдоморфного превращения.

В то время как восстановление кубической окиси железа и окисление магнетита идет без каких бы то ни было перестановок внутри основной массы вещества, лишь за счет отрыва или присоединения одного атома кислорода на каждые 15 или 14 наличных атомов кислорода и железа, восстановление гематита α-Fe_2O_3 требует перестройки ромбоэдрической структуры этого вещества в кубическую, т. е. связано с изменением строения макромолекулы. Вот почему α-Fe_2O_3 не обладает каталитической активностью, но под влиянием восстановителей преобразуется в активную γ-Fe_2O_3.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕЙСТВУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА [15]

1. Экспериментальная задача состояла в том, чтобы найти способ рентгеновской съемки катализатора, действующего в условиях беспламенного горения водорода, во время которого можно было бы изменять по своему желанию концентрацию реагирующих веществ и наблюдать изменение скорости реакции.

После ряда опытов удалось прийти к беспламенному горению на столбике катализатора диаметром 0,5 мм и высотой 3—5 мм, находящемся на выходе струи водорода в воздух. Это позволяло проводить каталитическое горение водорода на очень ограниченном участке поверхности каталитического столбика, а именно на его кончике, выступающем из струи водорода наружу.

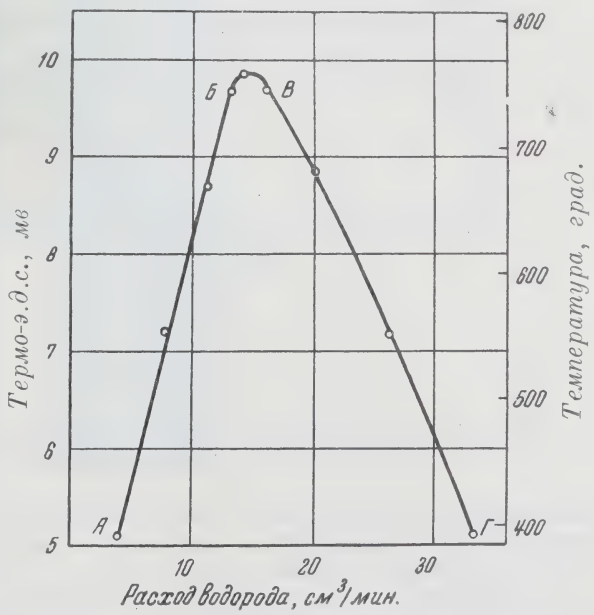


Рис. 4. График зависимости термо-э.д.с. каталитической термопары, находящейся в струе водорода, от расхода последнего

В соответствии с выводами теории беспламенного горения можно было по температуре разогрева катализатора определять скорость каталитического превращения.

Предварительно было проведено изучение беспламенного горения в струе в каталитической горелке, в которой роль катализатора играла платино-платиноиридиевая термопара. Была установлена зависимость температуры разогрева термопары от расхода водорода (рис. 4). Максимум этой зависимости отвечает стехиометрическому отношению количеств реагирующих веществ. Пользуясь этой зависимостью, можно было заранее установить такие расходы водорода (при постоянном расходе воздуха),

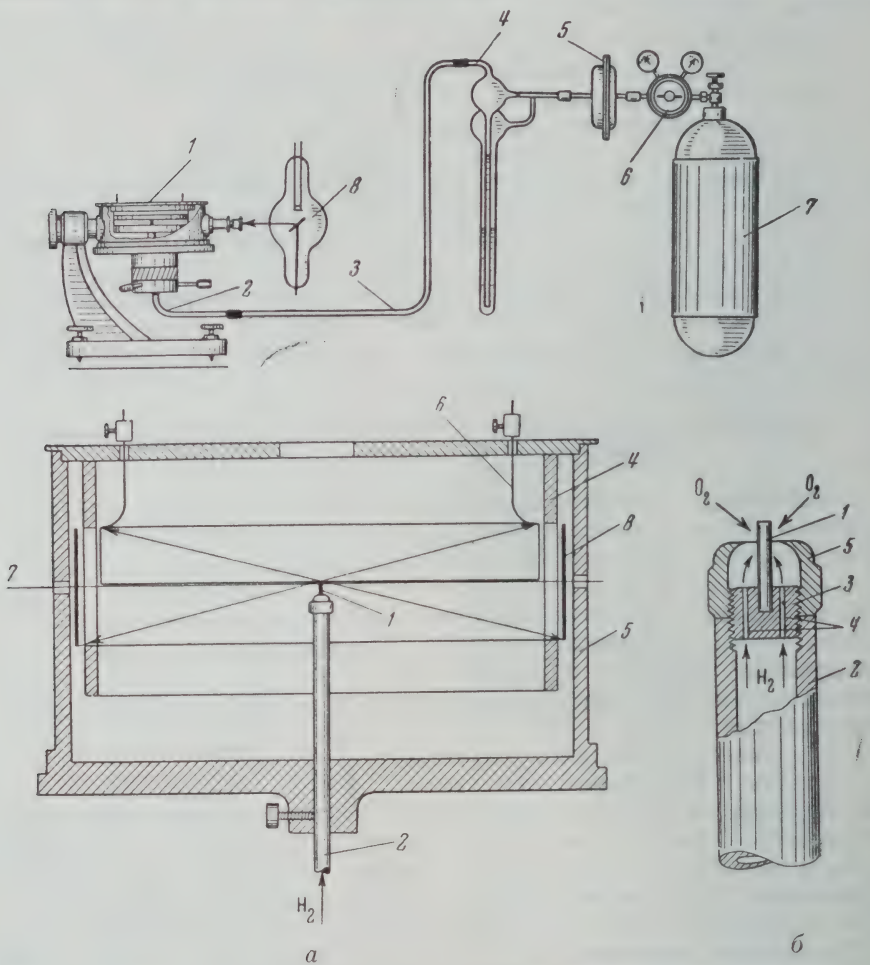


Рис. 5. Установка для рентгеновского исследования действующего катализатора: *а* — съемочная камера; *б* — разрез трубки с катализатором

при которых беспламенное горение могло проходить в условиях избытка, эквивалентного количества или недостатка горючего, что было необходимо для дальнейших опытов.

2. Как было сказано выше, нужно было получить данные о структуре действующего катализатора. С этой целью в обычную съемочную рентгеновскую камеру была вставлена металлическая трубка, из которой выступал наружу описанный выше столбик катализатора, так чтобы последний находился на пути рентгеновских лучей (рис. 5). В трубку подавался водород, скорость истечения которого была в каждом опыте строго по-

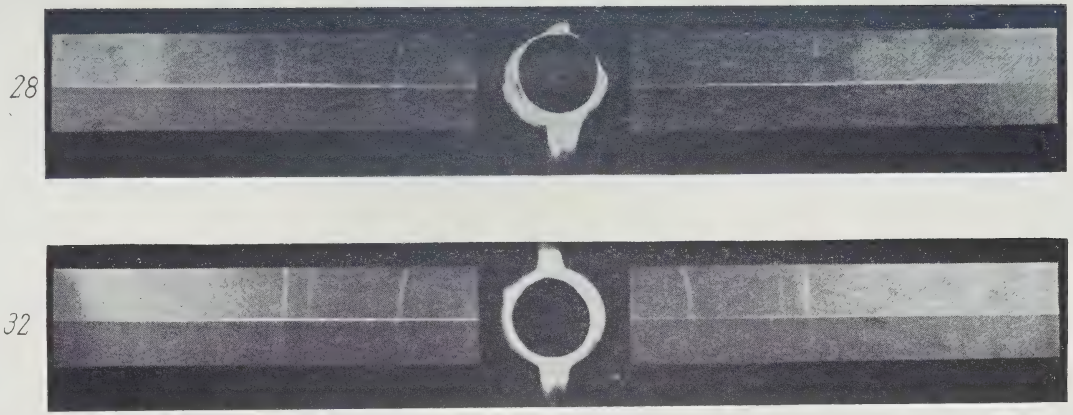


Рис. 6.

Рентгенограмма № 28

1 — γ-Fe_2O_3 в исходном состоянии при 20°; *2* — этот же образец в действующем состоянии при небольшом избытке водорода, температура около 900°. Катализатор работал 21 час, экспозиция — 4 часа.

Рентгенограмма № 32

1 — действующий катализатор при недостатке водорода; *2* — он же, самопроизвольно охладившийся.

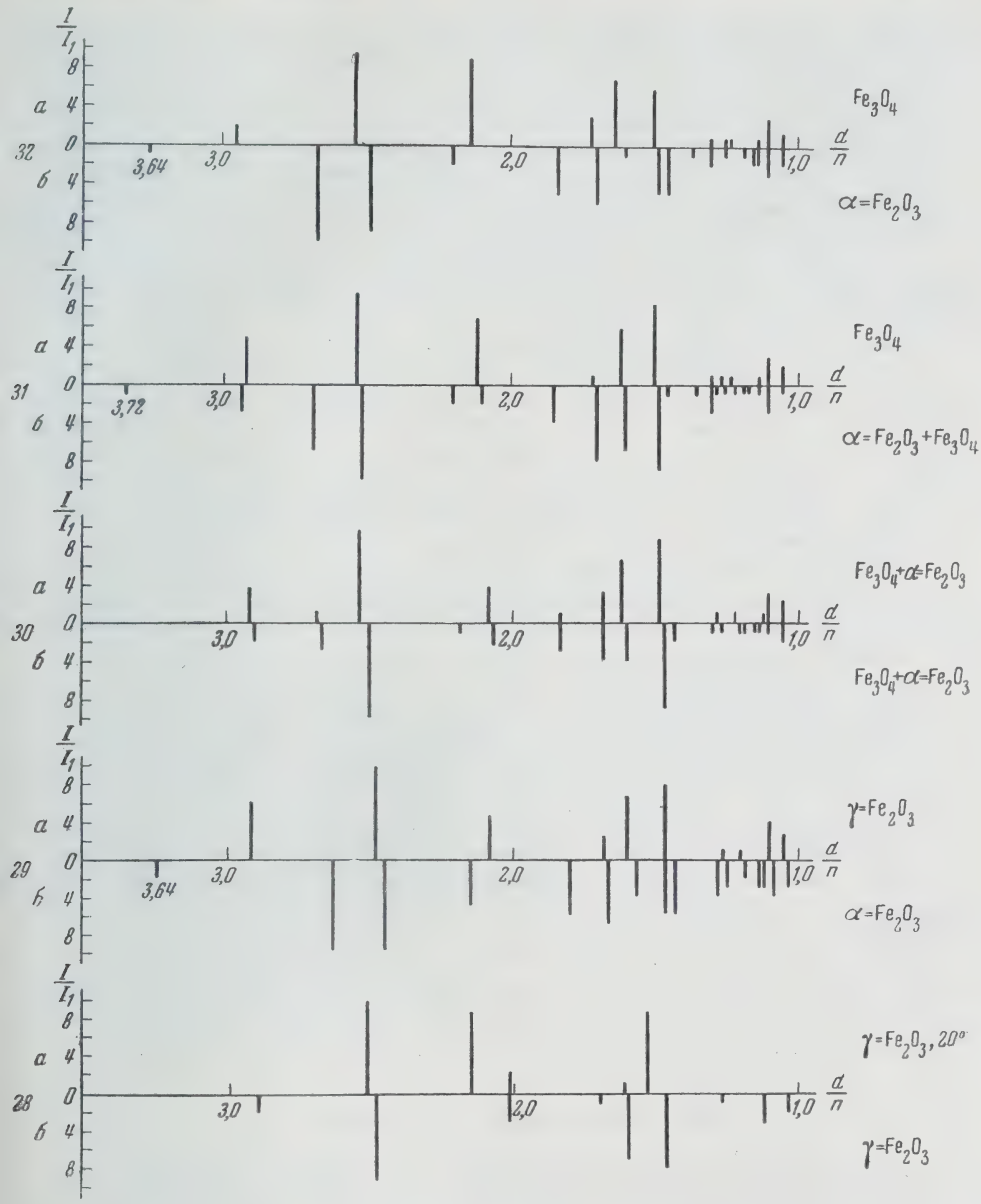


Рис. 7. Схемы двойных рентгенограмм

стоянной и могла по желанию от опыта к опыту изменяться. На катализаторе легко возбуждалось устойчивое беспламенное горение.

Таким образом, можно было рентгенографировать действующий катализатор, находящийся при определенной концентрации реагирующих веществ и при известной температуре.

Съемочная камера была снабжена заслонкой, закрывающей то одну, то другую половину фотопленки. Это позволяло снимать на одну и ту же пленку две рентгенограммы катализатора, находящегося в двух раз-

личных состояниях, например в исходном и в действующем (рис. 6, рентгенограмма 28, *а* и *б*). При помощи приспособленной таким образом камеры удалось провести несколько серий опытов, в результате чего было установлено, что катализатор сохраняет в процессе катализа кристаллическую решетку типа исходного кристаллического строения; что при избытке водорода наблюдается появление примеси Fe_3O_4 (закиси железа) (рис. 6, рентгенограмма 32, *а*), а при недостатке водорода (следовательно, избытке кислорода) происходит перерождение структуры с образованием кристаллической решетки типа корунда (рис. 6, рентгенограмма 32, *б*). В последнем случае катализатор утрачивает активность. Однако последующая обработка водородом всегда возвращает веществу строение шпинельного типа и активность.

Оказалось, что выщелачивание частично восстановленного катализатора кислотой резко уменьшает стойкость строения; структура выщелоченной окиси железа в ходе беспламенного горения тотчас же перерождается в строение типа корунда, что влечет за собой потерю активности. Вводя в структуру выщелоченного катализатора ионы калия, удалось заметно закрепить его структуру и тем самым повысить стойкость в условиях катализа.

Результаты рентгенографического исследования действующего катализатора уже не оставляли сомнения в том, что превращение твердого тела в процессе катализа идет путем образования псевдоморфоз. Как только оно уклонялось с этого пути, катализ прекращался.

Тем самым подтверждалось исходное предположение об остовном строении активных твердых тел. Действительно, только при наличии неизменяющегося остова твердое тело, претерпевая химическое превращение, может при изменившемся химическом составе не изменять типа исходного кристаллического строения, т. е. порождать псевдоморфозу. С химической точки зрения это означает, что макромолекула, имеющая в своем строении устойчивый макрорадикал, реагирует в процессе катализа только своими оконечными, поверхностными функциональными группами.

Именно неизменность макрорадикала является причиной образования псевдоморфных соединений и объяснением внешней неизменяемости активных твердых тел в процессах химического поглощения и катализа.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ [15]

1. Катализатор — высокомолекулярное соединение, обладающее способностью под воздействием веществ, подлежащих каталитическому преобразованию, превращаться, обычно при характерной температуре «начала катализа», в ненасыщенное разнокачественное высокомолекулярное соединение, т. е. обладающие определенным набором функциональных групп и свободных мест, обусловливающих протекание химических превращений этого соединения одновременно в двух или нескольких взаимопротивоположных направлениях. Источник этого положения — теория промежуточных соединений.

2. Вещество катализатора, формируясь в условиях катализа, находится в этих условиях в устойчивом состоянии.

3. Любые химические превращения катализатора, идущие в связи с катализом, должны приводить к образованию псевдоморфоз, т. е. веществ,

имеющих один и тот же остов строения (тип решетки у кристаллических веществ), но разный состав; в противном случае активность утрачивается.

4. Вещество катализатора должно быть подготовлено к наиболее затрудненным химическим превращениям из числа тех, которые оно претерпевает в ходе катализа.

5. Катализ идет при наличии структурного и энергетического соответствия между превращаемыми веществами и веществом катализатора (мультиплетная теория А. А. Баландина).

Автор выражает глубокую благодарность академику М. М. Дубинину за внимание к работе и ценные указания и советы, а также сотрудникам по работе ассистентам Е. Д. Брынзовой, Н. В. Волохонскому, В. А. Ковальцову, В. В. Петрову и П. З. Тандуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков. Совещание по гетерогенному катализу. Тезисы докладов. М., Госхимиздат, 1953, стр. 5.
2. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951).
3. В. Я. Курбатов. Химия коллоидов и студней. 1925. Изд. НХТИ.
4. А. В. Киселев. Коллоидн. журн., **2**, 17 (1936).
5. В. Б. Алесковский. Активный кремнезем. Тезисы докладов научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Госхимиздат, 1949.
6. Н. В. Алексеевская. Способ получения хромогеля. Тезисы докладов научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Госхимиздат, 1953.
7. П. И. Голованов. Зависимость адсорбционных свойств синтетических алюмосиликатных гелей от их состава. Тезисы докладов научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Госхимиздат, 1953.
8. В. Бауман. Сб. «Ионный обмен». ИЛ, 1951, стр. 54.
9. С. З. Рогинский. Проблемы кинетики и катализа, VI, 9 (1949).
10. Л. К. Лепинь. Усп. химии, **9**, 5, 553 (1940).
11. J. Gibson, M. Holohan, H. Riley. J. Chem. Soc., 456 (1946).
12. Reenne. Fortschr. d. Mineral., **150**, 80 (1913).
13. Сб. «Магнезиальные горные породы». 1951.
14. В. Б. Алесковский. Труды ЛТИ, **27**, 29 (1953).
15. В. Б. Алесковский. Активные высокомолекулярные соединения и их реакции. Тезисы докладов научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Госхимиздат, 1953.
16. Н. И. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербаков. ДАН СССР, **70**, 441 (1950).

Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Измерение потенциала порошка [1] или массивного катализатора во время реакции гидрирования позволяет судить о концентрации водорода на поверхности катализатора.

Благодаря этому появляется возможность более глубоко проникнуть в механизм реакции гидрирования. Наиболее наглядно преимущества этого метода выявляются при гидрировании за счет поглощенного катализатором водорода. Если в каком-либо растворителе насытить водородом мелкораздробленный катализатор до установления обратимого потенциала, а затем при интенсивном перемешивании проводить гидрирование за счет этого водорода, то э. д. с. катализатора падает непрерывно до тех пор, пока не израсходуется адсорбированный водород. Затем может проходить гидрирование за счет растворенного водорода при постоянном потенциале. Общее количество водорода, которое удается извлечь из катализатора, зависит от растворителя, температуры и природы гидрируемого вещества. Некоторые соединения, подобные ацетилену, способны по энергетическим и пространственным соображениям извлекать из катализатора весь водород, и адсорбированный и растворенный.

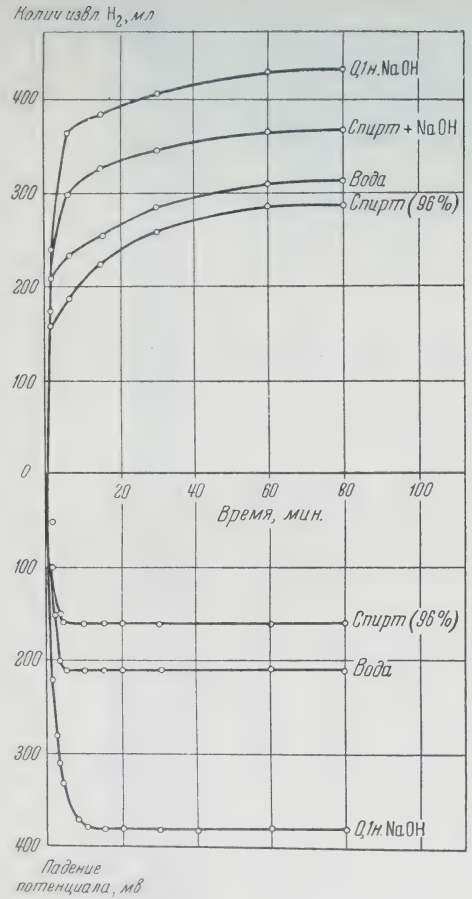
Естественно, что как количество поглощенного катализатором, так и количество извлеченного водорода в этом случае уменьшается с ростом температуры. Природа растворителя и температура сказываются при этом в основном на количестве адсорбированного водорода. На рис. 1 приведены типичные кинетические и потенциальные кривые, полученные С. Т. Безверховой для гидрирования ацетилена за счет поглощенного водорода на скелетном никеле.

Как видно из кривых, наблюдается параллелизм между кинетическими и потенциальными кривыми до момента полного снятия адсорбированного водорода, после удаления которого начинается извлечение растворенного водорода. Благодаря этому можно рассчитывать раздельно количество адсорбированного и растворенного никелем водорода в различных растворителях.

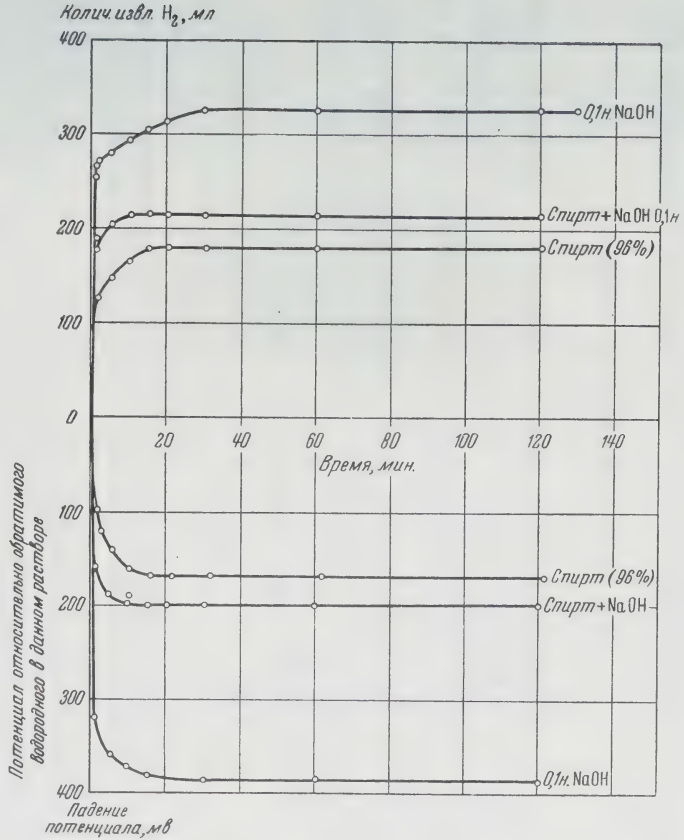
Результаты расчета для опытов, продолжавшихся 80 мин. при 20°, приведены в табл. 1 (никеля 3,1 г).

Как видно из табл. 1, в щелочной среде ацетилен снимает с поверхности наибольшее количество водорода, объем растворенного водорода остается постоянным во всех средах.

При этом для ацетилена падение потенциала во всех средах пропорционально количеству снятого водорода, и создается впечатление энергетической однородности поверхности.



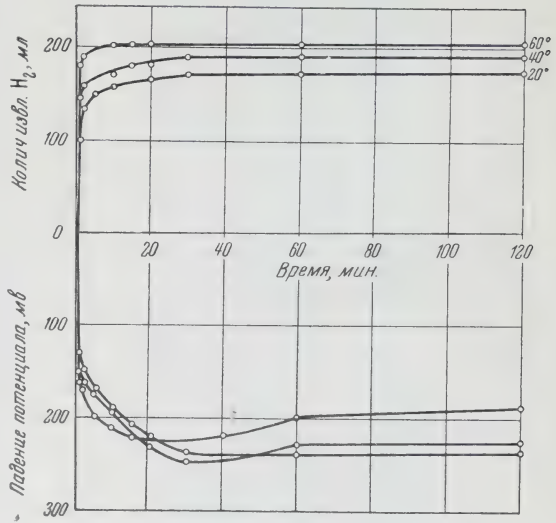
а



б

Рис. 1. Кинетические и потенциальные кривые гидрирования:

а — ацетилена при 20°; *б* — *о* — нитрофенола при 20°; *в* — диметилацетиленилкарбинола в 0,1 н. NaOH за счет сорбированного водорода; «скелетного» никеля 3,1 г



в

Таблица 1

Растворитель	$E_{обрат}$,[1] мв	Падение потенциала, мв	Количество извлеченного H_2, мл			Отношение $H_{адс}/H_{рас}$
			общее	адсорбированного	растворенного	
0,1 н. NaOH	1050	380	400	330	70	5 : 1
Вода	800	210	280	208	72	3 : 1
96° спирт	830	160	251	175	76	2 : 1

[1] $E_{обрат}$ — значение э. д. с. катализатора, соответствующее обратимому водородному потенциалу.

С повышением температуры во всех средах извлекается все меньше водорода. Так, например, в 0,1 н. NaOH при 20° извлекается 400 мл водорода

40° извлекается 341 мл водорода
60° » 274 » »

При гидрировании нитросоединений наблюдается сходная картина. Потенциал катализатора при гидрировании падает на 300—400 мв; о-нитрофенол, например, снимает, повидимому, только адсорбированный водород, и при 20° наблюдается параллелизм между количеством снятого водорода и падением потенциала.

Несколько иные данные получены при гидрировании этиленовых производных и диметилацетиленилкарбинола. Эти соединения не в состоянии снять весь водород, и с повышением температуры количество извлеченного водорода растет.

Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Среда	Температура, °C	Диметилацетиленилкарбинол		о-Нитрофенол	
		Снято H_2, мл	ΔE, мв	Снято H_2, мл	ΔE, мв
0,1 н. NaOH	20	170	240	326	385
	40	187	250	—	—
	60	203	260	—	—
Вода	20	145	90	—	—
	40	170	110	—	—
	60	194	150	—	—
96° спирт	20	128	30	179	170
	40	152	40	Спирт + NaOH при 20°	
	60	165	—	215	200

Обращает на себя внимание полное совпадение количества снятого водорода и соответствующего ему падения потенциалов в случае ацетилена и нитросоединения.

В спиртовых растворах во всех случаях падение потенциала отстает от роста количества прореагировавшего водорода, что свидетельствует о сравнительной легкости извлечения растворенного водорода и меньшей энергии связи его с поверхностью.

Интересно отметить, что соединения, содержащие в молекуле несколько непредельных групп, очень часто, несмотря на прочную адсорбцию, снимают с поверхности очень мало водорода и гидрируются почти при обратимом водородном потенциале. Это явление связано, очевидно, с выпрямлением молекулы на поверхности, что приводит к невозможности проникновения в поры катализатора. М. Карсыбековым было изучено гидрирование ацетилена в жидкой фазе на палладии, никеле и платине в проточной системе.

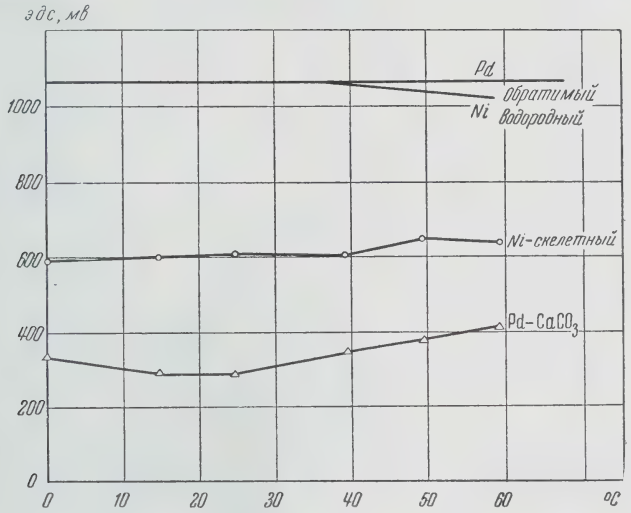


Рис. 2. Изменение э. д. с. катализатора в 0,1 н. NaOH при пропускании ацетилена

Изменение потенциала «скелетного» никелевого катализатора и палладия на $CaCO_3$, при пропускании чистого ацетилена, представлено на рис. 2.

Как видно на рис. 2, обратимый водородный потенциал катализаторов мало изменяется с ростом температуры от 0 до 60°. При пропускании чистого ацетилена э. д. с. «скелетного» никеля падает с 1060 до 600 мв, а палладия на $CaCO_3$ — даже до 300 мв. При этом э. д. с. мало зависит от скорости пропускания ацетилена в пределах от 16 до 76 мл/мин. и сохраняет свое значение при повышении температуры и возвращении к исходной точке.

Величина падения потенциала на никеле свидетельствует о полном снятии водорода с поверхности, а на палладии — о возможности перезаряжения поверхности. Следует отметить, что при высоких температурах э. д. с. никеля и палладия начинает заметно расти, достигая в последнем случае 400 мв ($\Delta E = 100$ мв).

Это увеличение можно объяснить как уменьшением адсорбции ацетилена, так и в первую очередь его диссоциацией, приводящей к образованию атомов водорода и реакциям полимеризации $CH{\equiv}CH + Pd \rightleftarrows CH{\equiv}C{-}Pd + H{-}Pd$.

При пропускании над катализатором смеси ацетилена и водорода потенциал катализатора растет с увеличением количества водорода.

Соответствующие данные для случая «скелетного» никеля при всех изученных температурах приведены на рис. 3.

Интересно отметить, что потенциал особенно быстро начинает расти после того, как отношение $H_2 : CH \equiv CH$ становится большим 2, т. е. когда появляется, исходя из реакции $2H_2 + CH \equiv CH \rightarrow CH_3 - CH_3$, избыточный водород.

Меняя соотношения газов в смеси, растворитель, температуру опыта и скорость пропускания газа, можно добиться селективности процесса и повышения выхода этилена до 95% на вошедший в реакцию ацетилен.

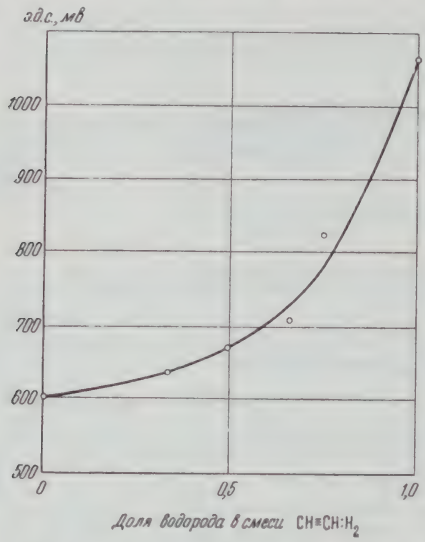


Рис. 3. Изменение э. д. с. «скелетного» никеля в 0,1 н. NaOH при пропускании смеси ацетилена и водорода разного состава ($CH \equiv CH : H_2$). Скорость пропускания смеси 76 мл/мин

При высоких температурах замечается значительная полимеризация ацетилена. Полимер является твердым чуть желтоватым веществом с температурой плавления выше 200°.

Степень селективности процесса можно регулировать при помощи:

1) изменения энергии связи водорода или ацетилена с поверхностью путем применения смешанных катализаторов или изменения природы растворителя;

2) внесения в раствор непредельных соединений, не гидрирующихся или почти не гидрирующихся на данном катализаторе благодаря энергетическому или структурному несоответствию, но способных вытеснить с поверхности катализатора водород и этилен;

3) регулирования на поверхности катализатора концентрации водорода путем нанесения на поверхность, активирующую при данной температуре только непредельное соединение (Os, Ru, Re), дозированных количеств промотора, активирующего и водород (Pd, Pt).

Как уже говорилось, изменение э. д. с. порошка катализатора в ходе реакции гидрогенизации позволяет судить о концентрации водорода на поверхности катализатора. Применение этого метода позволило выделить крайние, наиболее простые случаи, когда на поверхности имеется только гидрируемое соединение или только водород.

Первый случай имеет место при гидрировании ацетилена и некоторых его производных — поверхность катализатора почти свободна от водорода и покрыта ацетиленом.

Э. д. с. катализатора падает, например, в 0,1 н. NaOH на 420 мв и составляет по отношению к каломельному электроду 600 мв. Схематически этот случай может быть изображен следующим образом:

$$\underset{\text{катализатор}}{\underline{CH \equiv CH \quad CH \equiv CH}} \quad \overset{H_2 \downarrow \qquad H_2 \downarrow}{} \qquad \text{I}$$

Реакция имеет ударный механизм и лимитируется активацией водорода. Естественно, что вне зависимости от строения гидрируемого вещества энергия активации реакции остается постоянной и равна в газовой фазе 16—17 ккал, а в растворе обычно 11—12 ккал.

Второй случай в чистом виде встречается значительно реже. Здесь, наоборот, вся поверхность катализатора покрыта водородом, и реакция протекает при соударении непредельного соединения с водородом в адсорбционном слое. Измерения показывают, что поверхность катализатора

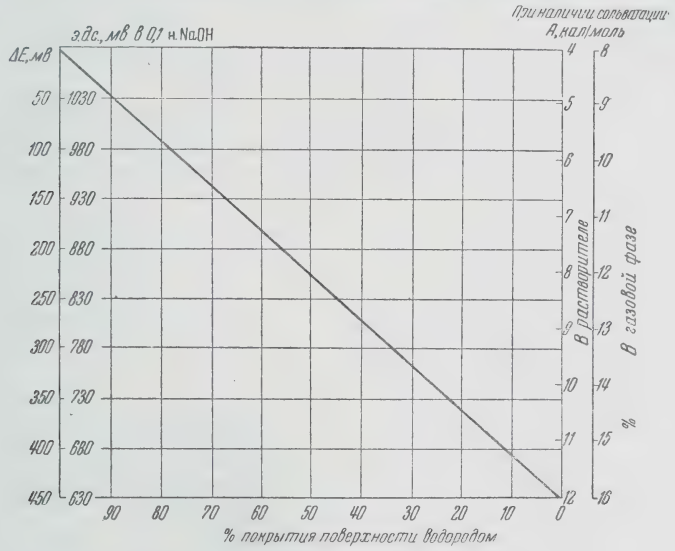


Рис. 4. Схема соотношений между э. д. с. катализатора во время гидрирования, степенью покрытия поверхности водородом и энергий активации реакции (1eV·N = 23063 кал/моль)

во время реакции сохраняет э. д. с., соответствующую обратимому водородному потенциалу

$$CH_2 = CH_2$$

$$\downarrow$$

$$\underset{|}{H}\ \underset{|}{H}\ \underset{|}{H}\ \underset{|}{H}\ \underset{|}{H}\ \underset{|}{H}\ \ II$$

$$\overline{\text{катализатор}}$$

Реакция лимитируется уже активацией непредельного соединения, и энергия активации составляет обычно 4—5 ккал в растворе и 9—10 ккал в газовой фазе. Следует отметить, что этилен способен выталкивать часть водорода с поверхности катализатора и гидрируется при э. д. с. на 30—40 мв ниже обратимого водородного потенциала. Для таких катализаторов, как платина и отчасти никель, существует почти линейная зависимость между степенью покрытия поверхности катализатора водородом и падением э. д. с. катализатора; такая же зависимость существует и для энергии активации. Таким образом, для гидрирования непредельных соединений, не содержащих в молекуле второй функциональной группы или ароматического ядра, может быть составлена приближенная схема, изображенная на рис. 4. Причем за 100% принято покрытие в 0,1 н. растворе NaOH.

Таким образом, во многих случаях энергия активации гидрирования численно совпадает с работой снятия водорода с поверхности катализатора.

В связи с этим, если реакция гидрирования при разных температурах протекает при одинаковой э. д. с. катализатора, то энергия активации может быть вычислена путем умножения величины падения потенциала ΔE в вольтах на 23 063 (1 eV $\cdot N = 23\,063$ кал/моль).

При экспериментальной проверке путем вычисления энергии активации из температурных коэффициентов этот расчет в большинстве случаев подтверждается.

Так, например, в нашей лаборатории, при гидрировании различных непредельных соединений были получены следующие данные, приведенные в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что хотя химические свойства гидрируемой группы и сказываются заметно на энергии активации реакции для каждого типа связи, наблюдается полный параллелизм между потенциалом гидрирования и величиной A.

Характерно, что во всех случаях энергии активации при гидрировании в спиртовых растворах, где на поверхности катализатора содержится меньше водорода, выше, чем в водных или щелочных. При гидрировании на Pt-черни, с поверхностью которой водород связан значительно прочнее, чем на никеле или палладии, энергия активации обычно меньше, а потенциалы гидрирования ближе к обратимым.

Характерно, что в щелочной среде на платине, никеле и палладии потенциал гидрирования тройной связи фенилацетилена на 30 мв ниже, чем двойной, и соответственно этому энергия активации гидрирования тройной связи на 2 ккал/моль больше, чем двойной. При этом тройная связь гидрируется с меньшей скоростью, чем двойная.

При помощи этой схемы можно приближенно (± 1 ккал/моль) находить энергию активации реакции гидрирования или степень покрытия поверхности водородом, зная падение потенциала катализатора во время реакции. При наличии в молекуле второй функциональной группы или ароматического ядра адсорбция его увеличивается, и с поверхности вытесняется уже большее количество водорода. В этом случае расчет требует определенных поправок, которые могут быть сделаны при сравнении процента покрытия поверхности водородом и скорости гидрирования [2]. Легко понять, что при одинаковой адсорбции водорода и непредельного соединения энергия активации будет иметь среднее значение.

Механизм каталитической гидрогенизации (I или II) часто зависит от условий проведения реакции. О. С. Попов в нашей лаборатории показал, что, повышая давление водорода до нескольких атмосфер, можно обеспечить почти полное заполнение поверхности катализатора водородом даже при гидрировании соединений с тройной связью

$$\underline{CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2} CH{\equiv}CH} \longrightarrow \underline{CH{\equiv}CH \xrightarrow{H\ H\ H\ H} \begin{matrix} | & | & | & | \end{matrix}}$$

При увеличении давления водорода

В соответствии с этим изменится и энергия активации реакции гидрирования.

Для соединений, легко активирующихся на поверхности катализатора и снимающих весь поверхностный водород, влияние заместителей на скорость каталитической гидрогенизации следует рассматривать в связи

Таблица 3

№ п/п	Гидрируемое соединение	Среда	Катализатор	Температурный интервал	Э. д. с., мв: обратим. водор.	Э. д. с., мв: гидрируемов.	ΔE, мв	Найд. A, ккал/моль
1	*o*- и *n*-Нитроэтилбензолы	0,1 н. NaOH в 50° спирте	Ni-скелетный	5—25	1080	680	400	11
		То же	Pt чернь		1090	890	300	8
2	*n*-Нитроанилин	0,1 н. NaOH в 50° спирте	Ni-скелетный	5—25	1080	780	300	10
3	*n*-Нитрофенолят	То же	То же	5—25	1080	880	200	7,6
4	н.Винилбутиловый эфир[1]	0,1 н. NaOH	То же	5—20	1070	1010	60	4,7
5	Диметилацетиленилкарбинол	То же	То же	5—25	1070	950	120	7
6	Фенилацетилен	0,1 н. NaOH в 50° спирте	Ni-скелетный	20—40	—	—	—	7
	а) $-C\equiv C-$	То же	Pd—$CaCO_3$	20—40	1090	980	110	6
	б) $>C=C<$	» »	То же	20—40	1090	1010	80	5,5
		» »	Ni-скелетный	20—40	—	—	—	6,0
	в) $-C\equiv C-$	96° спирт	Pt	20—40	—	—	—	11,0
	г) $>C=C<$	То же						9,0
7	Бензальацетон $>C=C<$	0,1 н. NaOH в 40° спирте	Ni-скелетный + Pd	25—40	1080	940	140	6,5
8	Тетраметилбутиндиол	0,1 н. NaOH	Ni на SiO_2, избыточное давление водорода от 1 до 3 атм.	20—40	1080	980—1000	100—80	7,4—5,6
		То же	Ni-скелетный при избыточном давлении водорода от 1 до 3 атм.	0—20	1080	1030	50	4,4
				40—60	1080	1020	60	4,2

[1] Скорость реакции и A оставались постоянными при изменении концентрации винилового эфира в 10 раз (от 0,1 до 0,94 мл эфира).

с относительной концентрацией водорода и гидрируемого соединения на поверхности катализатора. Возможно, что введение экранирующих заместителей в ближайшем соседстве к хорошо адсорбирующейся непредельной группе, например $-C\equiv C-$ или $-NO_2$, уменьшит адсорбцию соединения, увеличит доступ к поверхности молекул водорода и приведет, в конечном итоге, к увеличению скорости гидрирования. При этом подобные явления должны в разной степени проявляться на платиновых, никелевых и палладиевых катализаторах. Такой случай был найден О. Н. Шмониной и К. Власовой при сравнении скоростей гидрирования нитробензола, *п*-нитроэтилбензола, *о*-нитроэтилбензола. Оказалось, что введение этильной группы в ядро ускоряет гидрирование нитрогруппы на «скелетном» никеле как в щелочном, так и в нейтральном водноспиртовом растворе. Причина такого ускорения становится ясной при изучении влияния концентрации реагирующих веществ и температуры на ход процесса. Оказалось, что увеличение, в условиях опыта, концентрации нитробензола вдвое ведет к резкому уменьшению скорости, а утроенная навеска восстанавливается с исчезающе малой скоростью. При гидрировании *о*- и *п*-нитроэтилбензолов увеличение концентрации гидрируемого вещества соответственно вдвое повышает скорость восстановления, и только с утроенной навеской скорость незначительно падает.

Промотирование никеля палладием ведет к увеличению роли растворенного водорода в реакции и к уменьшению энергии связи водорода с поверхностью. В соответствии с этим скорость восстановления всех изученных нитросоединений на промотированном катализаторе несколько выше, причем *о*-нитроэтилбензол восстанавливается с наибольшей скоростью, затем следуют *п*-нитроэтилбензол и, наконец, нитробензол.

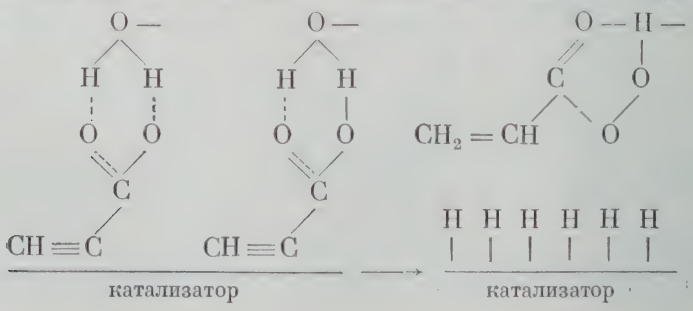
Максимальное значение кажущейся энергии активации реакции достигает $11 \pm 1{,}0$ ккал/моль, причем чем больше падение потенциала и чем больше, следовательно, процесс лимитируется активацией водорода, тем выше энергия активации. На платиновом катализаторе, наоборот, *о*-нитроэтилбензол гидрируется с меньшей скоростью, чем нитробензол. Скорость реакции мало зависит от концентрации нитросоединения.

Потенциометрические кривые говорят о постоянстве э. д. с. катализатора почти до конца реакции.

Падение потенциала в этом случае почти на 100 мв меньше, чем на никеле, и энергия активации процесса снижается до 8 ± 1 ккал/моль.

Еще более интересным случаем является (работа выполнена Л. Левченко) гидрирование пропиоловой кислоты и ее соли.

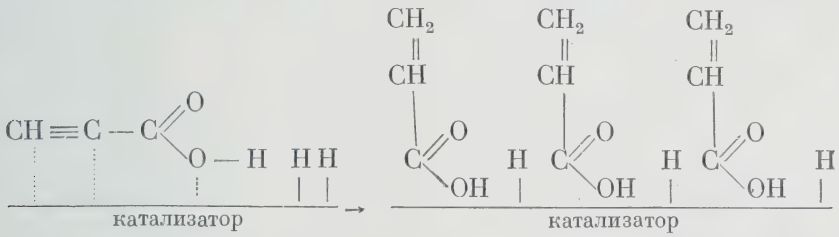
При гидрировании натриевой соли пропиоловой кислоты на никелевом катализаторе реакция протекает по первому типу. Э. д. с. катализатора падает на 400 мв, и энергия активации доходит до 16 ккал/моль. Это свидетельствует не только о полном вытеснении водорода с поверхности, но и о том, что сольватация протекает по карбоксильной группе



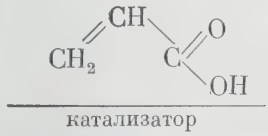
После окончания гидрирования тройной связи скорость реакции возрастает, а энергия активации падает в среднем до 8,5 ккал/моль.

При увеличении концентрации соли акриловой кислоты энергия активации закономерно растет.

При гидрировании самой кислоты положение существенно меняется. Карбоксильная группа хорошо адсорбируется на поверхности, однако не вытесняет с нее водород. В результате гидрирование протекает при значительном заполнении поверхности водородом, и энергия активации составляет всего 8 ккал/моль.



После окончания гидрирования тройной связи двойная связь акриловой кислоты вытесняется с поверхности водородом, и реакция, по существу, прекращается, так как только при очень низких концентрациях кислоты возможно соприкосновение двойной связи с поверхностью



Приводим сравнительные данные по гидрированию 0,1 г пропиоловой кислоты на 0,06 г $Pd - CaCO_3$ в спиртовой и спиртово-щелочной среде:

Гидрируемое вещество	Скорость гидрирования, мл/мин	
	тройной связи	двойной связи
Пропиоловая кислота	5,9—6,9	0,4—0,04
Соль пропиоловой кислоты .	0,2—0,5	3—6,5

При гидрировании смеси диметилацетиленилкарбинола и соли пропиоловой кислоты получены сложные кинетические кривые, одна из которых для смеси 1 : 1 изображена на рис. 5; как видно, скорость гидрирования смеси значительно меньше суммы индивидуальных скоростей. Кинетические кривые можно разбить на три участка.

На первом участке, где реакция идет по нулевому порядку, гидрируется в основном пропиоловая кислота (по данным химического анализа). С увеличением относительного содержания карбинола в смеси скорость реакции на этом участке возрастает. Энергия активации растет с увеличением относительного содержания соли пропиоловой кислоты. Так, для отношения $\frac{\text{карбинол}}{\text{соль кислоты}}$, равном 2, она равна 7,9 ккал/моль, а для соотношения 1 поднимается уже до 11,3 ккал/моль.

На втором участке скорость реакций прямо пропорциональна концентрации диметилацетиленилкарбинола; энергия активации составляет около 8 ккал/моль. Здесь гидрируются тройная связь карбинола, соль акриловой кислоты и в некоторой степени двойная связь карбинола.

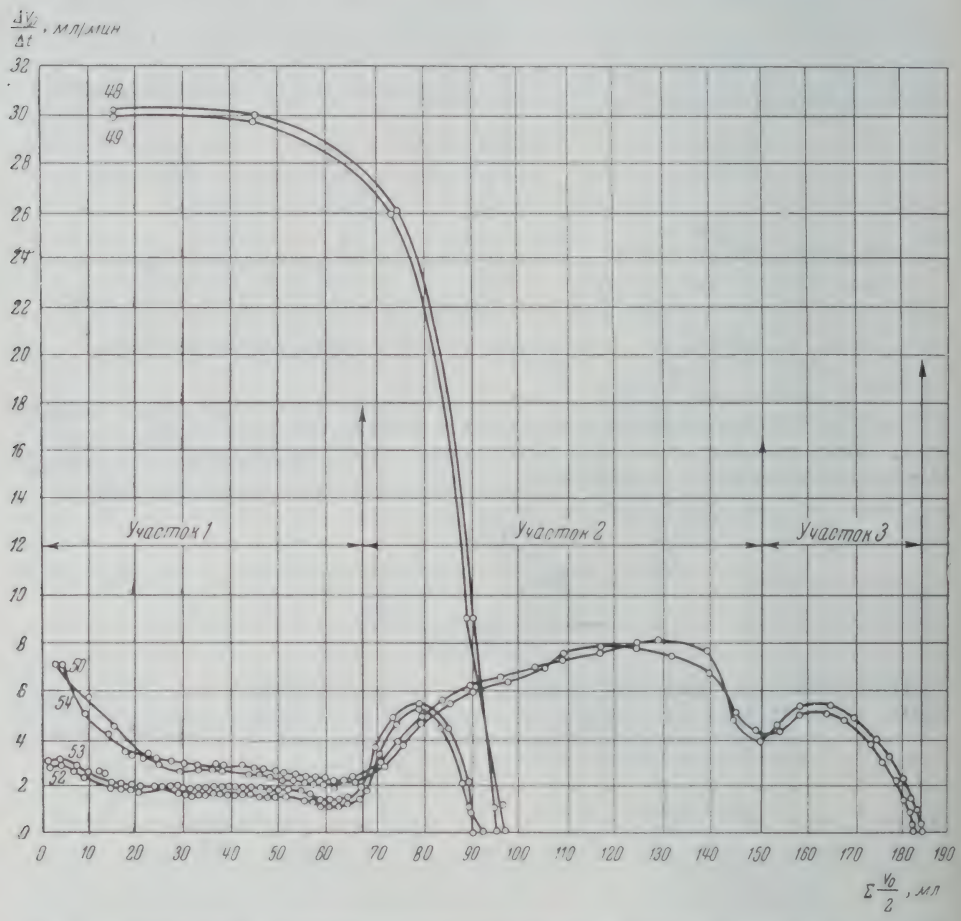


Рис. 5. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола, натриевой соли пропиоловой кислоты и их смеси 1 : 1. Растворитель — 96° спирт; катализатор 0,17 г Ni-«скелетного». Температура 40°. Опыты 48,49 гидрирования диметилацетиленилкарбинола; опыты 52,53 гидрирования соли кислоты; опыты 50,54 гидрирования смеси 1 : 1

На третьем участке кривой идет гидрирование только двойной связи карбинола (около 80—85% винилкарбинола). Энергия активации на этом участке равна 7,3—7,7 ккал/моль.

Не меньший интерес представляет сравнение кинетических и потенциальных кривых гидрирования фенилацетилена и фенилпропиоловой кислоты на платине, никеле и палладии.

Гидрирование фенилацетилена протекает на Pd и Ni с высокой степенью селективности, что находит отражение на кинетических и потенциальных кривых и подтверждается анализом.

Как видно из рис. 6, на палладиевом катализаторе скорость гидрирования тройной связи меньше, чем скорость гидрирования двойной. Потенциал катализатора при гидрировании, соответственно, составляет 980 мв

для тройной связи и 1010 мв для двойной. В данном случае мы имеем характерную для перехода от тройной к двойной связи картину — с ростом скорости реакции растет и степень покрытия поверхности катализатора водородом. При поглощении 53% водорода раствор уже не содержит фенилацетилена. Энергия активации как на никеле, так и на палладии в первой половине процесса выше, чем во второй (7,5 и 6 ккал/моль, соответственно). На платиновой черни гидрирование проходит при более высоком значении потенциала (990 и 1030 мв), что соответствует более прочной связи водорода с поверхностью. Исходное соединение в этом случае исчезает из раствора после поглощения 64% водорода. Судя по

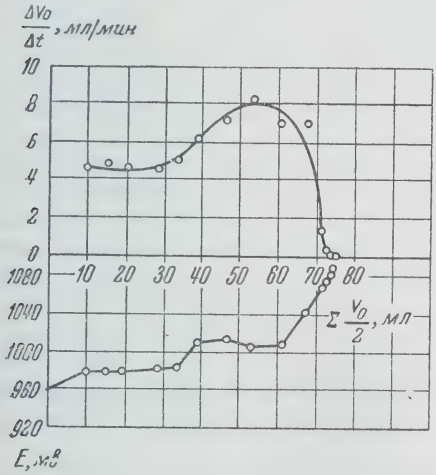


Рис. 6. Гидрирование фенилацетилена. Растворитель 0,1 н. NaOH в 50° спирте; катализатор—0,05 г Pd на $CaCO_3$; температура 20°

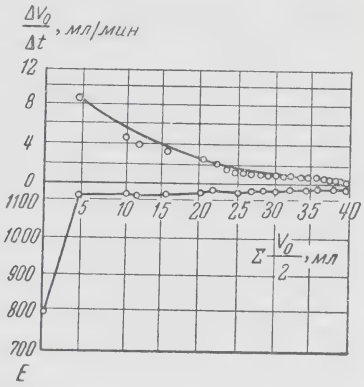


Рис. 7. Гидрирование фенилпропиоловой кислоты. Растворитель —0,1 н. NaOH; катализатор—0,05 г Pd на $CaCO_3$; температура 20°

потенциалу гидрирования, на поверхности остается более 80% предварительно адсорбированного водорода, а фенилацетилен и особенно стирол занимают лишь незначительную долю поверхности.

Совсем иная картина получена при гидрировании фенилпропиоловой кислоты. Скорость реакции в этом случае подчиняется уравнению первого порядка (по гидрируемому веществу).

Потенциометрические измерения показывают, что реакция протекает при почти полном покрытии поверхности катализатора водородом, как это видно на рис. 7. Только в первую минуту после введения в раствор фенилпропиоловой кислоты потенциал падает до 780 мв, но с началом перемешивания сразу поднимается до 1068 мв, хотя скорость достаточно велика и достигает 9 мл/мин. Это свидетельствует о том, что молекулы кислоты занимают незначительную часть поверхности — предположительно площадки у выхода крупных пор на поверхность. Кинетические и потенциальные кривые говорят о малой степени селективности. Анализ показал, что исходное соединение исчезает в присутствии Pd — $CaCO_3$ только после поглощения 80% водорода. Сравнивая особенности гидрирования на различных катализаторах, отметим следующее: на «скелетном» никеле в спиртовой среде скорость реакции растет до 40°; выше этой температуры она уменьшается.

В щелочной среде (0,1 н. NaOH) скорость продолжает расти и выше 50°. Скорость реакции прямо пропорциональна количеству катализатора,

и реакция протекает в кинетической области. Энергия активации в среднем составляет 8—9 ккал/моль. При гидрировании на катазизаторе $Pd - CaCO_3$ в спиртовом растворе скорость реакции хорошо подчиняется уравнению первого порядка, несмотря на то, что уменьшается с ростом концентрации гидрируемого вещества. Это редкое обстоятельство связано, очевидно, с прочной адсорбцией самой кислоты и продукта ее гидрирования на поверхности катализатора. Энергии активации, рассчитанные по константам скорости, составляют в интервале

$$5—20° = 6 \pm 0{,}5 \text{ ккал/моль}$$
$$20—40 = 7{,}5 \pm 0{,}5 \quad »$$
$$40—50 = 9{,}5 \pm 0{,}5 \quad »$$

На платиновой черни (из PtO_2) скорость реакции сравнительно очень мала, и реакция протекает при обратимом водородном потенциале катализатора.

Все эти факты подтверждают возможность существования третьей своеобразной группы реакции, в которой на поверхности адсорбировано очень мало молекул, но связаны они прочно. Во всех случаях такие молекулы имеют несколько непредельных хорошо адсорбирующихся групп и, как уже говорилось, образуют своеобразные мостики в устьях крупных пор.

Остановимся несколько подробнее на возможности осуществления реакций 1-го и 2-го типов.

Рассмотрение условий активации водорода на поверхности катализаторов гидрогенизации почти целиком определяет механизм реакции в случае II.

Однако даже в этом случае для сложных по строению молекул приходится говорить о пространственных затруднениях. В тех же случаях, когда адсорбция непредельного соединения очень велика и водород вытесняется с поверхности, необходимо рассматривать уже условия активации самого непредельного соединения. В электронном выражении оба случая выглядят следующим образом:

Iа.
$$R + e \rightarrow R^-$$
$$R^- + H_2 \rightarrow RH + H$$

II.
$$H_2 + 2e \rightarrow 2H^-$$
$$2H + 2R \rightarrow 2RH$$

Кроме того, возможно гидрирование непредельного соединения за счет растворенного водорода

Iб.
$$H\,(Pd) \rightarrow H^+ + e$$
$$e + R \rightarrow R^- \text{ и т. д.}$$

Реакция по схеме I чаще всего происходит при гидрировании ацетилена и его производных, а также нитробензола и некоторых его производных (Iб). При этом для ацетилена и его производных решающее значение имеет строение решетки катализатора, т. е. структурное соответствие между реагирующей молекулой и строением поверхности. Для нитросоединений решающее значение приобретает уже способность поверхности к эмиссии электронов. К сожалению, этот вопрос до сих пор очень слабо разработан. Очень часты случаи, когда наблюдаются ба механизма, и на поверхности активируются как молекулы водорода,

так и молекулы непредельного соединения. Такой случай имеет место при гидрировании диметилацетиленилкарбинола на катализаторах платина на осьмии и палладий на рутении (Pt/Os, Pd/Ru). Здесь водород и тройная связь карбинола активируются в основном на платине и палладии, а двойная связь карбинола — на осьмии и рутении. Таким образом, изменение механизма реакций возможно при переходе от гидрирования тройной связи к гидрированию двойной. При работе в вакууме при малом парциальном давлении водорода возможен случай, когда двойная связь вытеснит водород с поверхности, и энергия активации реакции вырастет до 11—12 ккал/моль (гидрирование жиров).

Установление истинного механизма реакции возможно только при одновременном измерении кинетики гидрирования по водороду, э. д. с. катализатора и анализа гидрируемой смеси.

К сожалению, до сих пор мало внимания уделялось вопросам формирования катализатора во время реакции и влиянию растворителей на состояние водорода на поверхности.

Исследование формирования поверхности катализатора во время реакции было проведено А. М. Сокольской. Изучалось гидрирование непредельных соединений, содержащих тройные и двойные углерод-углеродные связи на «скелетном» никеле и платине (из окиси), при многократном использовании катализатора. Особенность методики состояла в том, что на одной навеске (образце) катализатора проводились опыты при различных температурах с обязательным возвращением к исходной температуре. Если опыты начинались с низкой температуры и проводились в последовательности

$$\underbrace{5 \to 15 \to 25 \to 40 \to 50}_{\text{прямой ход}} \to \underbrace{50 \to 40 \to 25 \to 15 \to 5}_{\text{обратный ход}}$$

то серия условно именовалась первой (I). Если опыты проводились в обратной последовательности, т. е. начинались при высокой температуре, то серия называлась второй (II).

В каждой серии ставилось не менее 10 опытов. Внутри каждой серии оказалось целесообразным различать «прямой» и «обратный» ход.

Навески катализатора составляли обычно в случае никеля 0,3 г и в случае платины 0,05 г; общее количество гидрируемого вещества соответствовало поглощению 500—600 мл водорода. На рис. 8, *а* и *б* представлены две серии опытов, проведенных с метилэтилэтинилкарбинолом на платине в 96° спирте и в воде. Порядок реакции близок к нулевому. Как видно на рис. 8, в первой серии опытов, когда начинают с низкой температуры, все точки кривой «прямого» хода лежат значительно выше точек «обратного» хода, и при возвращении к 5° скорость оказывается почти в два раза ниже первоначальной. Естественно, что возникает мысль о постепенном отравлении катализатора при внесении новых порций гидрируемого вещества.

Однако во второй серии опытов, когда начинают с высокой температуры, расхождение точек значительно меньше, и скорость при возвращении к исходной температуре 50° даже несколько выше первоначальной. Таким образом, предположение об отравлении катализатора примесями окончательно отпадает. Создается впечатление, что на поверхности катализатора при 50° происходят необратимые изменения, которые в дальнейшем уже не компенсируются. Возможно, что с поверхности снимается водород, адсорбированный при приготовлении катализатора, который в условиях опыта не может быть восстановлен, но играет значительную роль в реакции.

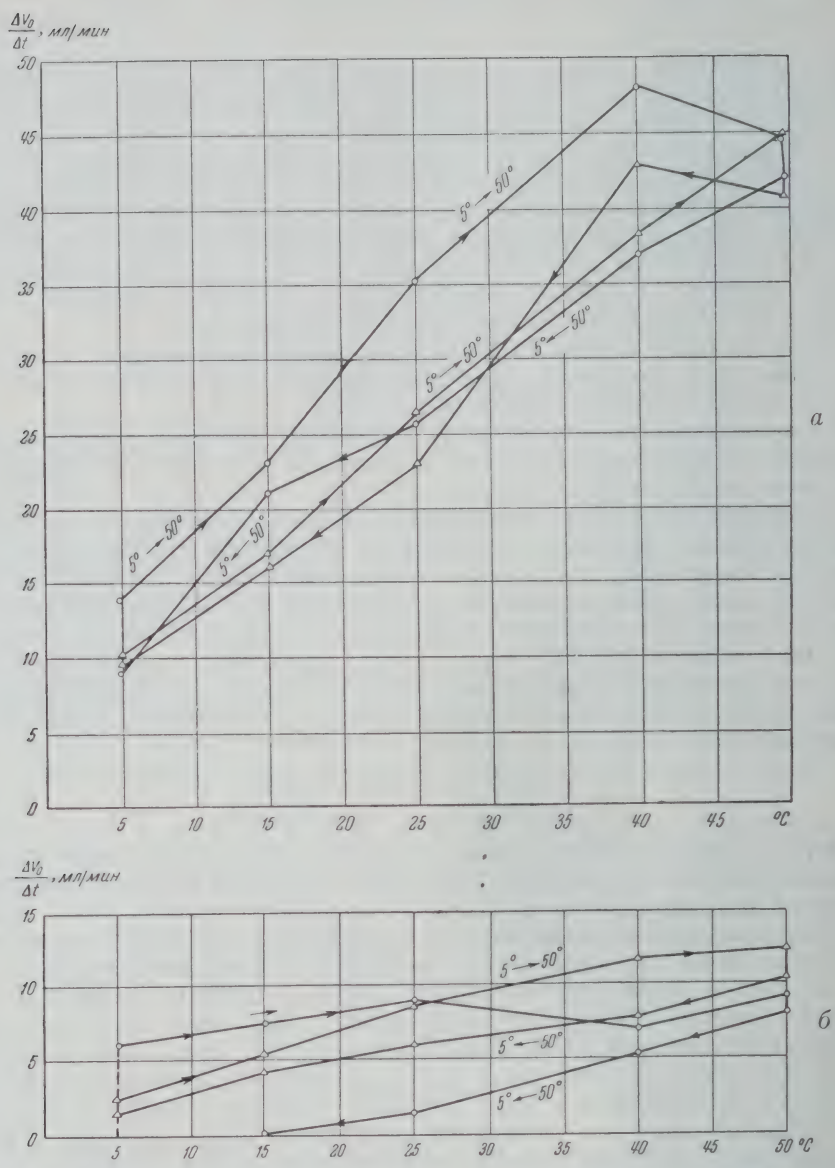


Рис. 8. Зависимость скорости гидрирования метилэтилэтинилкарбинола от температуры

в 96° спирте (*а*):

o—серия I. 5°→50°
↓
5°←50°
Катализатор № 3

△—серия II. 50°→5°
↓
50°←5°
Катализатор № 4

и в бидестилляте (*б*):

o—серия I. 5°→50°
↓
5°←50°
Катализатор № 27

△—серия II. 50°→5°
↓
50°←5°
Катализатор № 28

В дальнейшем оказалось, что степень расхождения точек «прямого» и «обратного» хода в обеих сериях зависит от природы гидрируемой связи, растворителя и катализатора.

Такие катализаторы, как платина, содержащие только адсорбированный водород и характеризующиеся значительной энергией связи водорода с поверхностью, дают наибольшее расхождение между точками обеих серий. Соединения с двойными связями, гидрирующиеся в основном по ударному механизму, дают меньшие расхождения, чем соединения с тройными связями, вытесняющие водород с поверхности.

Так, например, при гидрировании 2-метил-1-винилциклогексанола точки опытов общих серий почти совпадают.

Совершенно очевидно, что вычисление кажущейся энергии активации следует производить преимущественно по точкам «обратного» хода первой серии или по точкам второй серии, т. е. после того, как закончатся некоторые необратимые процессы на поверхности катализатора.

Для приведенных выше случаев энергия активации колеблется от 5,5 до 7 ккал/моль, что свидетельствует о лимитировании реакции активацией непредельного соединения.

А. М. Сокольской и П. А. Митяевой изучено подобным же путем гидрирование метилпропилацетиленилкарбинола на «скелетном» никеле в зависимости от природы растворителя.

Уменьшение скорости гидрирования в различных растворителях находится в следующей последовательности: абсолютный спирт, ледяная уксусная кислота, 96° спирт, 50° спирт, 25° спирт, бидестиллят, бензол, фенол. При этом удалось выявить некоторые общие закономерности.

В растворителях, где водород сравнительно слабо связан с поверхностью, скорость подчиняется уравнению первого порядка и сравнительно велика. Для этих растворителей характерно почти полное совпадение точек первой и второй серии. В растворителях другой группы, где водорода на поверхности значительно больше, а скорость реакции меньше, порядок реакции становится нулевым, и скорость падает при обратном ходе кривой первой серии. 96° спирт занимает промежуточное положение между растворителями первой и второй группы.

В развитие этой работы А. М. Сокольской совместно с Е. П. Филиповой проведено гидрирование метилэтилацетиленилкарбинола в присутствии платины из PtO_2 в метиловом спирте, абсолютном этиловом спирте, 96, 50, 25° спиртах, бидестилляте и ледяной уксусной кислоте. Скорость реакции во всех этих растворителях подчиняется уравнению нулевого порядка.

При этом получены в основном те же закономерности, что и на никеле. Однако благодаря более прочной связи водорода с поверхностью все эффекты выражены значительно ярче. Даже в ледяной уксусной кислоте и абсолютном спирте расхождение точек прямого и обратного хода кривой достаточно велико.

С увеличением разбавления спирта водой систематически уменьшаются скорости гидрирования и кажущиеся энергии активации реакции, которые составляют:

В абсолютном спирте	(в ккал/моль) . . .	10
» 50° спирте	» » » . . .	6
» 25° »	» » » . . .	5,5

В нашей лаборатории С. Омаровой было проведено сравнение кинетических и потенциальных кривых, полученных при гидрировании на стационарном электроде, после осаждения на нем электролитическим путем

сплава Pd : Pt (10 : 1), и на порошке Pd — Pt сплава того же состава, восстановленном из смешанной окиси ($PtO_2 \cdot PdO$).

Оказалось, что удельная активность порошков несколько выше и что скорость гидрирования на стационарном электроде часто лимитируется диффузионными факторами. Однако порядки реакции и потенциалы гидрирования в обоих случаях практически одинаковы. Это служит дополнительным подтверждением важности исследований потенциалов катализатора во время гидрирования, так как позволяет давать, путем

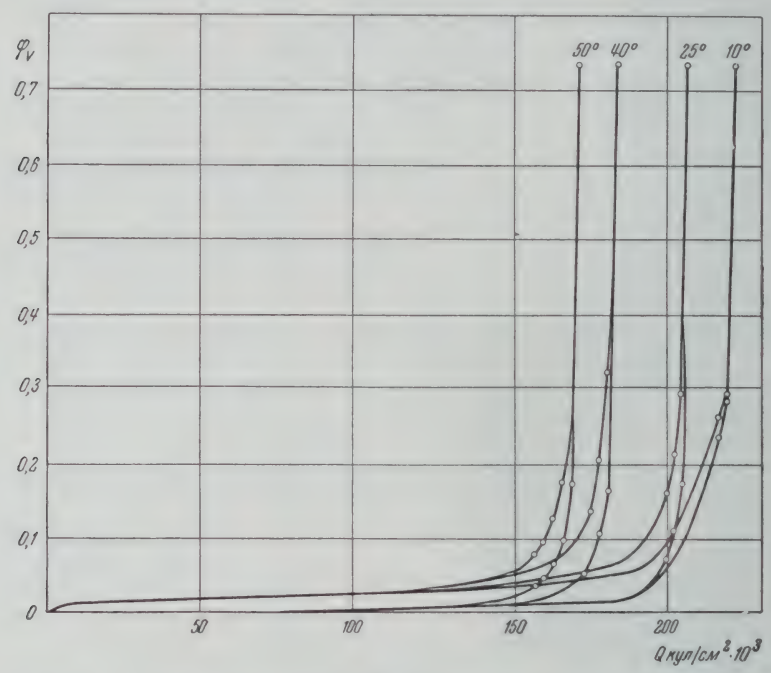


Рис. 9. Кривые заряжения для палладиево-платинового сплава в 0,1 н. H_2SO_4

снятия кривых заряжения, подробную характеристику катализатору (истинная поверхность, энергия связи водорода с поверхностью и др.).

Так, например, Ю. Х. Хваном на Pt-электроде с видимой поверхностью 50 см², на котором было высажено 0,029 г палладиево-платинового сплава (10 : 1), были получены при разных температурах кривые заряжения, изображенные на рис. 9.

На основании кривых были вычислены следующие характеристики электродов (табл. 4).

Эти результаты были получены на одном электроде при постепенном повышении температуры, а затем подтверждены уже при постепенном снижении температуры (обратный ход).

Активность электрода катализатора измерялась на той же установке при гидрировании диметилвинилэтинилкарбинола и соответствующего диенового спирта в 0,1 н. растворе H_2SO_4 в 96° спирте.

На рис. 10 представлены кинетические и потенциальные кривые гидрирования диенового карбинола при разных температурах.

Таблица 4

Характеристика электрода	Температура			
	10°	25°	40°	50°
Емкость C, фарады	0,267	0,214	0,263	0,268
Поверхность, см²	15 700	12 100	15 500	15 760
Адсорбировано водорода при насыщении:				
а) атомов	$0,67 \cdot 10^{20}$	$0,64 \cdot 10^{20}$	$0,56 \cdot 10^{20}$	$0,52 \cdot 10^{20}$
б) мл (прямой ход)	1,25	1,18	1,03	0,95
(обратный ход)	—	1,18	1,05	0,94
Растворено водорода:				
а) атомов	$0,59 \cdot 10^{20}$	$0,58 \cdot 10^{20}$	$0,51 \cdot 10^{20}$	$0,49 \cdot 10^{20}$
б) мл	1,1	1,05	0,95	0,87

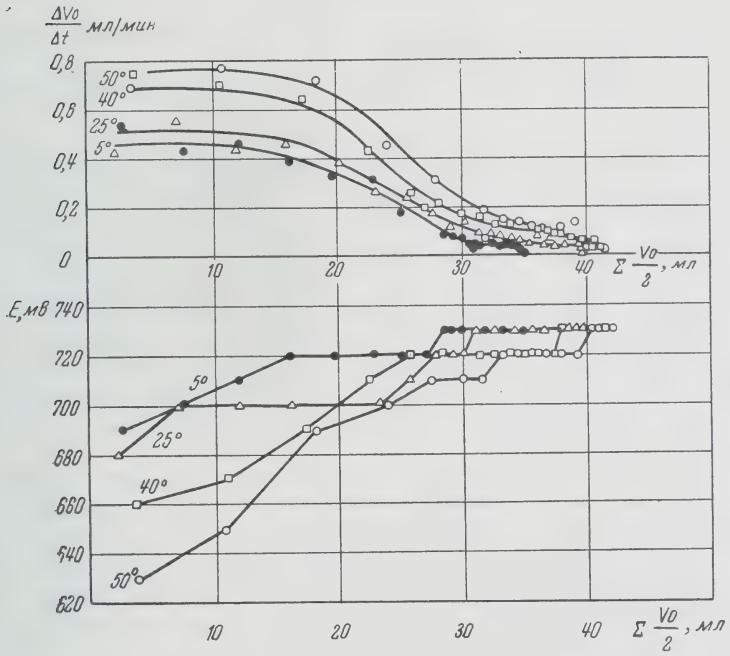


Рис. 10. Гидрирование на электроде из Pd—Pt-сплава карбинола (10 : 1). Растворитель 0,1 н. H_2SO_4 в 96° спирте; видимая поверхность электрода 50 см², истинная—15 000 см². Высажено сплава 0,029 г

Скорость реакции подчиняется уравнению нулевого порядка, пока в системе имеются системы с сопряженными связями. Гидрирование в некоторых случаях приводит к извлечению растворенного водорода несмотря на непрерывную его подачу из газовой фазы.

В настоящее время, по нашему мнению, вопрос об активации водорода на поверхности катализатора может быть однозначно решен при знании:

1) параметров решетки катализатора;

2) строения электронной оболочки атома катализатора;

3) молекулярного объема, т. е. на основании положения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Таким образом, сочетание двух факторов постоянной решетки и степени незаполненности d-оболочки почти целиком определяет способность данной твердой поверхности активировать (атомизировать) водород. Если дополнить эти данные кинетическими измерениями, то в некоторых случаях, в соответствии с мультиплетной теорией А. А. Баландина, удается вычислить энергию связи водорода с поверхностью. Значения энергий активации реакции гидрирования, найденные при определенной степени заполнения поверхности водородом, позволяют провести уточнение этих величин. Наряду с этим для практики каталитической гидрогенизации большое значение имеет наличие растворенного водорода в компактном катализаторе. В этом отношении следует выделить группу элементов с малым атомным весом (объемом), которые в кристаллическом состоянии содержат значительные количества растворенного водорода. К этой группе принадлежат: Pd, Rh, Ni и Co.

Наличие растворенного водорода определяет некоторые кинетические закономерности при гидрировании.

Большое значение имеет также процесс формирования катализатора во время реакции.

Несомненно, на типичных катализаторах гидрогенизации (Pt, Pd, Ni) имеет место как прочная, практически необратимая адсорбция водорода, так и сравнительно слабая, обратимая хемосорбция (3). В реакции гидрирования на поверхности могут принимать участие оба вида адсорбированного водорода. Однако степень участия в реакции прочно адсорбированного водорода, повидимому, находится в зависимости от температуры, природы гидрируемой связи и ее предварительной активации и степени заполнения поверхности катализатора водородом. При приготовлении катализатора соотношение между различными формами как адсорбированного, так и растворенного водорода устанавливается обычно в соответствии с условиями. Это соотношение, как правило, неустойчиво и меняется в ходе реакции.

При низкой температуре и при гидрировании двойных связей прочно адсорбированные атомы водорода очень редко взаимодействуют с молекулами непредельного соединения. Поэтому в ходе реакции в течение длительного времени активность катализатора непрерывно меняется. Температурный коэффициент реакции в этих случаях всегда отражает процесс формирования катализатора и на основании его трудно составить правильное представление о лимитирующей стадии и величине энергии активации реакции.

При гидрировании за счет слабо связанного с поверхностью водорода особенно сильно сказывается на скорости процесса влияние среды. Если принять, что активной формой водорода является здесь адсорбированная молекула, связанная с поверхностью одноэлектронной связью и обладающая значительным дипольным моментом, то влияние среды становится понятным. Естественно, что наибольшая скорость реакции наблюдается в тех случаях, когда часть поверхности свободна для соответствующей активации непредельного соединения. При повышенном давлении, очевидно, возможно, значительное увеличение числа таким образом

адсорбированных на поверхности молекул, что приводит к росту скорости до известного предела. При достаточно высоких температурах и значительно большей активности (ненасыщенности) непредельных связей в реакции принимает участие весь адсорбированный водород. На поверхности, в большинстве случаев, нехватает водорода. Влияние среды здесь больше сказывается на активации непредельного соединения. Очень часто отдельные атомы водорода реагируют с образованием полугидрированных форм (радикалов) и дальнейшей полимеризацией или распространением цепных реакций.

Потенциометрические измерения дают возможность установить оптимальные соотношения концентраций реагирующих веществ на поверхности и позволяют вести подбор катализаторов по рациональному признаку.

ЛИТЕРАТРА

1. Д. В. Сокольский, В. А. Друзь. Журн. физ. химии, **26**, 364 (1952).
2. Д. В. Сокольский. Вестн. АН Каз. ССР, № 11 (1951).

И. П. ЦУКЕРВАНИК

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЯДРА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВЕЩЕСТВАМИ С ДВУМЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Наши исследования начались с выяснения возможностей использования спиртов для алкилирования ароматического ядра в присутствии хлористого алюминия. Удалось показать пригодность этого нового метода для многих спиртов и различных классов ароматических соединений. Реакции первичных, вторичных, третичных алифатических и вторичных циклических спиртов с ароматическими углеводородами, фенолами, эфирами фенолов, хлорбензолами и некоторыми другими соединениями дали положительные результаты [1]. В ряде случаев получены высокие выходы продуктов алкилирования.

Установлено, что хлористый алюминий в этих реакциях является прежде всего реагентом; с спиртами он образует алкоголяты $AlCl_2OR$, которые либо непосредственно конденсируются с ароматическими соединениями (первичные, вторичные спирты), либо распадаются на олефины и галоидные алкилы, затем вступающие в обычную реакцию Фриделя — Крафтса [2]

$$ROH + AlCl_3 \rightarrow ROAlCl_2 \xrightarrow{+HAr} R - Ar$$

$$ROAlCl_2 \rightarrow R_1Cl + C_nH_{2n} \xrightarrow{+HAr} R_1 - Ar$$

На основе представлений о механизме реакций мы пришли к необходимости значительно изменять условия их проведения в зависимости от строения спиртов и характера ароматических соединений.

До появления в печати наших работ считалось, что алифатические спирты не могут алкилировать ароматическое ядро в присутствии хлористого алюминия; для этой цели пригодны лишь спирты, гидроксил которых активирован соседним фенильным остатком или двойной связью. Это ошибочное положение было высказано Хэстоном [3] на основе неудачных, поставленных в стандартных условиях экспериментов.

В последние годы часто появляется тенденция объединять в понятие «синтезы Фриделя — Крафтса» различные реакции алкилирования ароматического ядра, для многочисленных вариантов которых предлагаются обобщенные схемы механизмов. Отказавшись от формального включения алкилирования спиртами в какую-либо из схем, мы нашли специфические условия для каждой группы спиртов; эти условия не только не являются постоянными для всех случаев, но значительно отличаются от обычных для синтезов Фриделя — Крафтса условий.

Мы перешли затем к изучению реакций алкилирования с помощью реагентов, содержащих две функциональные группы. Вследствие различной активности функциональных групп возможны следующие направления таких синтезов:

$$\mathrm{ArH} + a-\mathrm{R}-b \begin{matrix} \nearrow \mathrm{Ar}-\mathrm{R}-b \\ \searrow \mathrm{Ar}-\mathrm{R}-a \end{matrix} + \mathrm{ArH} \rightarrow \mathrm{Ar}-\mathrm{R}-\mathrm{Ar}$$

Очевидно, что изучение подобных реакций должно дать материал для суждения о характере взаимного влияния групп. С другой стороны, во всех случаях, когда процесс может быть остановлен на промежуточной стадии, реакции явятся методом синтеза разных классов жирноароматических соединений. Ряд таких синтезов описан в литературе [4]. Однако систематическим изучением взаимного влияния функциональных групп на ход реакций алкилирования никто не занимался. Возможности осуществления конденсаций этого типа для многих случаев остались невыясненными.

Ставилась задача отыскивать пути управления ходом алкилирования ароматических соединений на основе различной активности функциональных групп реагентов. В развитие работ по алкилированию спиртами были изучены конденсации с различными гликолями и хлоргидринами, затем изучались реакции с дигалоидными и непредельными соединениями. Использованы следующие типы двухфункциональных реагентов: группы одинаковы, но различаются положением при углеродах разной степени замещения; группы разные и существенно отличаются отношением к катализатору и ароматическому соединению; реагенты с одинаковыми или разными группами отличаются числом углеродных атомов, разделяющих эти группы.

В ряде случаев наблюдались значительные изменения активности функциональных групп в зависимости от строения вещества. На основе различной активности гидроксила гликолей удалось осуществить оксиалкилирование ароматического ядра. Вторичные гидроксилы 1,3-бутандиола [5] и 1,4-пентандиола [6] реагируют гораздо легче первичных

$$\mathrm{ArH} + \mathrm{HO}-\underset{\underset{\mathrm{R}}{|}}{\mathrm{CH}}-(\mathrm{CH_2})_n-\mathrm{CH_2OH} \rightarrow \mathrm{Ar}-\underset{\underset{\mathrm{R}}{|}}{\mathrm{CH}}-(\mathrm{CH_2})_n-\mathrm{CH_2OH}$$

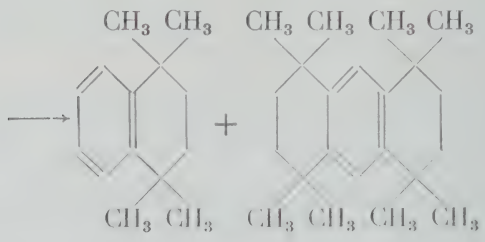
В конденсации 2-метилпентандиола-2,4 с бензолом показана большая подвижность третичного гидроксила [7]

$$(\mathrm{CH_3})_2\underset{\underset{\mathrm{OH}}{|}}{\mathrm{C}}-\mathrm{CH_2}-\underset{\underset{\mathrm{OH}}{|}}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CH_3} + \mathrm{HC_6H_5} \rightarrow (\mathrm{CH_3})_2\underset{\underset{\mathrm{C_6H_5}}{|}}{\mathrm{C}}-\mathrm{CH_2}-\underset{\underset{\mathrm{OH}}{|}}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CH_3}$$

Конденсации α,β,γ-двутретичных гликолей с бензолом [7] приводят только к продуктам циклиалкилирования. Независимо от расстояния между третичными гидроксилами они реагируют одновременно. Все же взаимное влияние гидроксильных групп отчетливо проявляется и в этих случаях. Легкость протекания конденсаций двутретичных гликолей различна. Пинакон реагирует с бензолом только при использовании больших избытков хлористого алюминия и дает незначительные выходы 1,1,2-триметилиндана; доказана промежуточная пинаколиновая перегруппировка.

β- и γ-двутретичные гликоли легко реагируют с бензолом и дают выходы продуктов циклиалкилирования до 75% от теоретических

$$(CH_3)_2\cdot \underset{\underset{OH}{|}}{C} - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{C}(CH_3)_2 + H\cdot C_6H_5 \longrightarrow$$



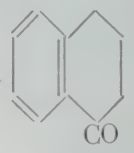
Ослабление взаимного влияния реагирующих функциональных групп также наблюдалось при конденсациях с эфирами хлорзамещенных кислот [8]. Этиловый эфир монохлоруксусной кислоты с бензолом не давал ни эфира фенилуксусной кислоты, ни хлорацетофенона; была получена лишь смесь моно-, ди- и триэтилбензолов. β-Хлорпропионовый эфир дал смесь гидрокоричной кислоты и хлорпропиофенона

$$C_6H_5\cdot H + ClCH_2 - CH_2 - COOC_2H_5 \begin{cases} \nearrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - COOH \\ \searrow C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2Cl \end{cases}$$

Эфир γ-хлормасляной кислоты реагировал только атомом хлора — получены γ-фенилмасляная кислота и продукт ее циклизации α-тетралон

$$C_6H_5H + Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH_2 - CH_2 - CH_2COOH +$$



Таким образом, сильное пассивирующее влияние на атом хлора сложноэфирной группы ослабляется по мере ее удаления; все же реакционная способность хлора даже в γ-хлормасляной кислоте ослаблена, конденсации протекают заметно труднее, чем с галоидными алкилами.

Подобная картина наблюдалась при конденсациях с хлоргидринами. По литературным данным, этиленхлоргидрин с трудом алкилирует бензол, образуя только дибензил [9]. Показано [10], что 3-хлорбутанол-1 дает удовлетворительные выходы 3-метил-3-фенилпропанола; за счет большей подвижности хлора удается осуществить оксиалкилирование бензола.

Еще в начале этой серии работ мы предположили, что дигалоидопроизводные могут реагировать ступенчато при удалении атомов галоида друг от друга. Для реакции был взят 1,3-хлорбромпропан, так как можно было ожидать разной активности хлора и брома. Действительно, удалось в мягких условиях осуществить алкилирование бензола по атому хлора; в более жестких условиях образуется 1,3-дифенилпропан [11]

$$C_6H_5 \cdot H + ClCH_2 - CH_2 - CH_2Br \longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2Br \xrightarrow{+C_6H_6}$$
$$\longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_5.$$

Результаты этой реакции сильно зависят от качества хлористого алюминия.

Многие авторы изучили алкилирование ароматического ядра различными винильными и аллильными соединениями. Обычно получаются только дифенильные производные, так как промежуточные монофенильные соединения очень легко вступают в последующую конденсацию.

Лишь в немногих случаях удавалось получать аллилбензолы при использовании специфических катализаторов ($FeCl_3$, BF_3). Поэтому особенно интересны реакции, при которых удается получать промежуточные вещества. Такие реакции позволяют судить о сравнительной активности двойной связи в различных соединениях.

Несмотря на легкость полимеризации простых виниловых эфиров в присутствии хлористого алюминия, нам удалось путем подбора мягких условий получить продукты присоединения одной молекулы бензола и анизола [12]

$$C_6H_5 \cdot H + CH_2 = CH - OR \longrightarrow C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - O - R$$

В конденсациях аллилацетата с бензолом доказано образование 2-фенилпропилацетата наряду с 1,2-дифенилпропаном. В этом случае двойная связь также реагирует раньше второй функциональной группы [13]

$$C_6H_5 \cdot H + CH_2 = CH - CH_2OCOCH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2OCOCH_3 + C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - C_6H_5$$

К реакциям винильных соединений близки детально изученные нами конденсации ацетилена с бензолом и различными его производными [14].

Ацетилен можно рассматривать как вещество, последовательно реагирующее с разрывом кратных связей. Конденсации должны протекать по следующей схеме:

$$CH \equiv CH + ArH \longrightarrow Ar - CH = CH_2 + ArH \longrightarrow (Ar)_2CH - CH_3.$$

Несмотря на то, что для многих других реакций ацетилена такая последовательность присоединения к нему хорошо известна, обычно считалось, что с бензолом в данных реакциях присоединяются сразу две молекулы ароматических соединений

$$CH \equiv CH + 2ArH \longrightarrow (Ar)_2CH - CH_3.$$

Мы показали, что этот неверный вывод основан на неудачных экспериментах. Действительно, образующиеся винильные производные очень легко присоединяют вторую молекулу ароматического соединения, либо полимеризуются под влиянием кислого катализатора. Обычными продуктами конденсаций поэтому являются диарилэтаны и смолы. Нами найдены условия, позволяющие получать высокие выходы различных диарилэтанов. Этот метод синтеза делает весьма доступной до сих пор малоизученную группу жирноароматических соединений.

С другой стороны, удалось экспериментально показать возможность получения при данных реакциях и винильных ароматических производных.

Изучая эту группу реакций, мы вновь убедились в возможности управления ходом алкилирования путем подбора условий его проведения. Так же как в реакциях с виниловыми эфирами, здесь необходимы специфические условия для каждого направления.

Конденсации ароматических соединений с веществами, одна из функциональных групп которых связывает хлористый алюминий в виде прочного комплекса, обладают рядом специфических особенностей. Известно, что комплексообразование является основной причиной активации реагирующих молекул при алкилировании ароматического ядра. Мы полагаем, что при этом необходимо учитывать взаимодействие катализатора с обоими реагентами, т. е. рассматривать превращения тройных комплексов типа $ArH \cdot AlCl_3 \cdot RCl$. Такой подход к изучению реакций Фриделя — Крафтса впервые обосновал Густавсон.

Характер комплексов, образуемых веществами с электроотрицательными группами, резко отличен от нестойких комплексов с галоидными алкилами. Во многих случаях достаточно применять избыток хлористого алюминия сверх связанного в прочный комплекс. Подобно тому как в реакциях со спиртами $AlCl_3$ расходуется на образование алкоголятов $AlCl_2OR$, затем вступающих в конденсации, здесь $AlCl_3$ теряется, будучи связан в виде прочного комплекса. С избыточным $AlCl_3$ в том и другом случае протекают реакции алкилирования. Однако можно ожидать, что иногда образование комплекса по электроотрицательной группе приведет к значительному изменению активности второй алкилирующей группы. Из литературных данных известно, что алкилирование не удается совсем при использовании акрилнитрила, нитроспиртов и других подобных соединений.

Изучение этой группы реакций сильно затруднено отсутствием достаточных сведений о составе и свойствах комплексов указанного типа.

Найдено, что аллилнитрил с бензолом, толуолом и хлорбензолом дает близкие к теоретическим выходы алкилпроизводных, но только при использовании 1,2 г-мол $AlCl_3$; с количествами $AlCl_3$, меньшими 1 г-мол, реакции не идут совсем [15]

$$ArH + CH_2 = CH - CH_2CN \longrightarrow Ar - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2CN$$

В дальнейшем показано, что аллилнитрил образует с $AlCl_3$ комплексы состава: $Al_2Cl_6 \cdot 2C_3H_5CN$ с т. пл. 41° и $Al_2Cl_6 \cdot 3C_3H_5CN$ с т. пл. 120°.

Аналогично этому β-хлорпропионитрил реагирует с бензолом в присутствии 1,5 г-мол $AlCl_3$ при длительном нагревании

$$C_6H_5 \cdot H + ClCH_2 \cdot CH_2CN \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2CN.$$

В этих реакциях возможна частичная диссоциация прочных комплексов нитрилов. Это видно из того, что при повышенных температурах удается осуществить алкилирование и с несколько меньшими количествами $AlCl_3$.

Ярко выраженная электрофильность акрилонитрила должна была способствовать цианэтилированию ароматического ядра. Очевидно, в данном случае образование прочных комплексов с $AlCl_3$ значительно изменяет активность двойной связи.

Термический анализ показал существование следующих комплексов: $Al_2Cl_6 \cdot 2C_2H_3CN$, т. пл. 118° и $Al_2Cl_6 \cdot 4C_2H_3CN$, т. пл. 181°.

Наши попытки цианэтилирования бензола при использовании даже очень больших избытков $AlCl_3$ (до 4 г-мол) не дали положительных результатов.

Удалось осуществить эту реакцию в условиях, когда либо совсем не образуются комплексы акрилонитрила с $AlCl_3$, либо когда происходит распад этих комплексов. Типичны следующие реакции.

1. При насыщении смеси акрилонитрила с бензолом хлористым водородом до введения $AlCl_3$ легко удается синтез нитрила гидрокоричной кислоты. Цианэтилирование происходит за счет промежуточного β-хлорпропионитрила

$$CH_2 = CH - CN + HCl \longrightarrow ClCH_2 - CH_2CN + HC_6H_5 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CN.$$

2. Прямые конденсации акрилонитрила с бензолом и хлорбензолом удалось провести при длительном нагревании реакционной смеси выше 160° (с бензолом — в автоклаве при 160—180°).

Используя данные А. И. Шатенштейна с сотрудниками [16] о подвижности водородов ядра ароматических соединений, мы провели конденсации акрилонитрила с *о*-ксилолом и мезитиленом. Оказалось, что значительно более подвижные, чем в бензоле, водороды ядра этих соединений вступают в реакции с малоактивной двойной связью комплекса акрилонитрила с хлористым алюминием. Получены удовлетворительные выходы продуктов цианэтилирования.

Затем изучены конденсации с бензолом фенил- и трихлорметилакрилонитрилов. Ожидалось, что индукционное влияние фенильной и трихлорметильной групп должно ослабить прочность комплексов этих нитрилов с $AlCl_3$. Действительно, конденсации прошли легко в присутствии 1,2 г-мол $AlCl_3$.

$$Cl_3C - CH = CH - CN + C_6H_5H \longrightarrow \left(C_6H_5 - \underset{\displaystyle CCl_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2CN \right) \xrightarrow{-HCl}$$
$$\longrightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle CCl_2}{\underset{\|}{C}} - CH_2CN (63\%)$$

$$C_6H_5CH = CH - CN + C_6H_5H \longrightarrow (C_6H_5)_2CH - CH_2 - CN (93\%)$$

Таким образом, в этой серии исследования наблюдались изменения активности двойной связи в результате комплексообразования с хлористым алюминием. Как и в предыдущих случаях, здесь показана возможность управления процессом алкилирования путем изменения условий реакций.

В настоящее время нет достаточных данных для суждения о механизме реакций алкилирования ароматического ядра во всех его деталях. Несомненно, что эти реакции обычно протекают аналогично другим электрофильным замещениям водородов ароматического ядра. Предлагаемые универсальные схемы не выдерживают критики, так как не отвечают многим экспериментальным фактам. Распространенная «карбоний-ионная» схема основана на представлениях о превращении любого алкилирую-

щего реагента через промежуточный комплекс в катион R^+, непосредственно вытесняющий водород ядра

$$R - A + AlCl_3 \longrightarrow (RA \cdot AlCl_3) \longrightarrow R^+ + ArH \longrightarrow R \cdot Ar.$$

Эта схема совершенно не рассматривает взаимодействия катализатора с ароматическим соединением и не учитывает роли тройных комплексов $ArH \cdot AlCl_3 \cdot RCl$. Недавно было показано несоответствие этой схемы с активностью различных кислых катализаторов [17] и с данными о составе и свойствах многих комплексов [18].

Нам кажется, что при рассмотрении вопросов механизма реакций алкилирования недостаточное внимание уделяется зависимости результатов реакции от ее условий; еще менее обращается внимания на побочные продукты, часто образующиеся в значительных количествах. Давно известны многочисленные случаи, когда результаты алкилирования резко различны в зависимости от качества использованного $AlCl_3$, от следов влаги и других факторов.

Описаны аномальные реакции, при которых вместо ожидаемых веществ нацело образуются совершенно иные продукты. Такие реакции чаще всего наблюдаются при конденсациях с двухфункциональными соединениями. В некоторых случаях опубликованные данные различных авторов противоречивы; повторение уже описанных реакций нередко дает не только иные выходы, но и совершенно иные продукты. Здесь несомненны какие-то неучитываемые причины, которые меняют ход процесса алкилирования. Большой литературный материал позволяет систематизировать аномальные процессы при реакциях алкилирования.

Мы не отнесем к аномальным вторичные реакции, идущие под влиянием хлористого алюминия, такие, как изомеризация, полиалкилирование и дезалкилирование.

Типичными аномальными процессами являются сопряженные реакции восстановления — дегидрирования. Они приводят часто к весьма сложным продуктам, детально не изученным. При алкилировании нафталина и других многоядерных соединений эти реакции наблюдаются особенно часто [4]. Во многих случаях вместо алкилнафталинов образуются динафтилы и метановые углеводороды. Например [19]:

$$CH_3 - CHCl_2 + C_{10}H_8 \longrightarrow C_{10}H_7 - C_{10}H_7 + C_{10}H_7 \cdot CH_3 + CH_4.$$

В числе обычно отмечаемых побочных продуктов алкилирования дигалоидными соединениями и непредельными галоидалкилами чаще всего содержатся алкилбензолы и производные антрацена. При многих конденсациях с аллильными производными образуются значительные выходы пропилбензолов [20]

$$CH_2 = CH - CH_2Cl + C_6H_5 - H \longrightarrow C_3H_7 - C_6H_5 \ (60\%).$$

Известны случаи присоединения ароматических производных к кратным связям не по правилу Марковникова [21, 22]

$$CH_2 = CH - Br + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2Br;$$

$$CH \equiv CH + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2C_6H_5 + (C_6H_5)_2CH - CH_3 +$$

$$+ C_6H_5 - CH = CH_2.$$

Мы также наблюдали аномальное образование дибензила при конденсациях α-хлорэтилбутилового эфира с бензолом [12].

Приведенные примеры аномальных реакций алкилирования могли бы быть объяснены, если считать возможным протекание конденсаций по радикальному механизму. Такое представление для ряда случаев было высказано и экспериментально обосновано Неническу [23]. Однако эти работы не были развиты и мало учитываются. Мы полагаем, что реакции алкилирования под влиянием различных примесей к реагентам и катализатору могут сопровождаться радикальными реакциями, в отдельных случаях делающимися основными.

Возможность радикального алкилирования ароматического ядра нам удалось показать с помощью промежуточных алюминийорганических соединений. Удалось осуществить следующие реакции [24]:

$$RX + Al \longrightarrow RAlX_2 + (R)_2AlX + ArH \longrightarrow Ar - R + (RH).$$

Несомненно, что осуществление алкилирования ароматических соединений по радикальному механизму откроет широкие перспективы для управления этими реакциями и даст возможность осуществления ряда новых синтезов.

ВЫВОДЫ

1. Установлен ряд закономерностей в изменениях реакционноспособности функциональных групп реагентов, алкилирующих ароматические соединения. Показана возможность использования этих закономерностей в синтезах.

2. Выяснено, что пассивирующее влияние электроотрицательных групп реагентов определяется образованием прочных комплексов с катализатором. Найдены пути преодоления этого влияния.

3. Высказано предположение о возможности перевода реакций ароматического ядра с ионного на радикальный механизм.

4. Показаны разнообразные пути управления реакциями алкилирования путем выбора условий их проведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Цукерваник. Бюлл. Ср.-Аз. гос. ун-та, в. 25, стр. 45—53 (1947).
2. И. П. Цукерваник. Журн. общ. химии, **15**, 635 (1945).
3. R. Huston, T. Friedemann. J. Am. Chem. Soc., **38**, 2527 (1916); **40**, 785 (1918); **46**, 2725 (1924) и др.
4. Ч. Томас. Безводный хлористый алюминий в органической химии. ИЛ, 1949.
5. И. В. Терентьева, И. П. Цукерваник. ДАН СССР, **86**, 555 (1952).
6. И. П. Цукерваник, Н. И. Богданова. Журн. общ. химии, **23**, 410 (1953).
7. И. П. Лабунский, И. П. Цукерваник. ДАН СССР, **80**, 369 (1951).
8. И. П. Цукерваник, И. В. Терентьева. ДАН СССР, **50**, 257 (1945).
9. S. Ischikawa, G. Maeda. C. A., **31**, 7860 (1937).
10. И. В. Терентьева, И. П. Цукерваник. ДАН Узб. ССР, № 9, 20 (1950).
11. И. П. Цукерваник, К. Б. Яцимирский. Журн. общ. химии, **10**, 1075 (1940).
12. И. П. Цукерваник, Н. Г. Симхаев. Журн. общ. химии, **20**, 310 (1950).
13. И. П. Цукерваник, С. Г. Мелькановицкая. Журн. общ. химии, **23**, 1635 (1953).
14. И. П. Цукерваник. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 533 (1953).

15. И. П. Цукерваник, А. Д. Гребенюк. ДАН СССР, **76**, 223 (1951).
16. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский. ДАН СССР, **85**, 157 (1952); В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн. ДАН СССР, **91**, 577 (1953).
17. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, П. Г. Вишнякова, М. А. Курашева. ДАН СССР, **80**, 381 (1951).
18. H. C. Brown. Ind. Eng. Chem., **45**, 1463 (1953).
19. M. Bodroux. Bull. Soc. Chim. France, 25, 491 (1901).
20. P. Wispek, R. Zuber. Lieb. Ann., 218, 374 (1883).
21. M. Hanriot, G. Guilbert. C. r., 98, 255 (1884).
22. R. Varet, G. Vienne. Bull. Soc. Chim. France, **47**, 917 (1887).
23. C. Nenitzescu, D. Isăcescu, C. Jonescu. Lieb. Ann., **491**, 210 (1931) и др.
24. Е. А. Вдовцова, И. П. Цукерваник. ДАН СССР, **80**, 61 (1951).

М. А. ДАЛИН, П. И. МАРКОСОВ и Р. И. ШЕНДЕРОВА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Механизм реакции алкилирования в присутствии хлористого алюминия детально изучался Г. Г. Густавсоном [1—5].

В дальнейшем большой вклад в изучение механизма реакции алкилирования внесли русские ученые: Б. Н. Меншуткин [6], И. А. Каблуков [7], В. В. Коршак [8—10], А. В. Немпинский, В. А. Плотников [11], Б. Л. Молдавский [12] и другие.

Много работ по этому вопросу опубликовали иностранные ученые: Фридель и Крафтс [13, 14], Норис [15—17], Принс [18], Доугерти [19], Вертипорох [20], Томас [21], Шмерлинг [22] и другие.

Повидимому, вследствие того что работы указанных авторов проведены не в связи с самим процессом алкилирования, очень важные вопросы оказались неизученными.

В частности, в литературе нет данных о взаимосвязи между комплексом и исходным сырьем, ничего не говорится об изменении состава углеводородной части комплекса в процессе алкилирования. Недостаточно обоснован механизм последовательно протекающих реакций, мало внимания было уделено изучению реакции бензола с хлористым алюминием, и т. д.

Для объяснения механизма реакции были предложены две основные теории: теория комплексообразования и теория «карбониум-иона». Однако каждая из них в отдельности не объясняет всех превращений, имеющих место в процессе алкилирования бензола олефинами при катализаторе хлористом алюминии.

В настоящей работе сделана попытка пополнить наши знания в области механизма реакции и объяснить механизм превращений при реакции алкилирования бензола олефинами, а также стехиометрически изобразить схему реакций, начиная с образования комплекса и кончая алкилбензолами.

Экспериментальные исследования были начаты с изучения влияния хлористого водорода на процесс образования комплекса и реакцию алкилирования. При этом было подтверждено, что хлористый водород входит в состав комплекса.

Для определения состава комплекса был синтезирован ряд соединений хлористого алюминия с самыми разнообразными алкилбензолами в присутствии хлористого водорода. Полученные результаты показали, что

состав комплекса зависит исключительно от среды, в которой он находится, и меняется в зависимости от глубины протекания реакции алкилирования. Постоянной во всех случаях оставалась только неорганическая часть его, а именно Al_2Cl_6HCl.

Обширным экспериментальным материалом, а также термодинамическими расчетами доказано, что реакция алкилирования бензола олефинами в присутствии хлористого алюминия имеет равновесный характер и что между комплексом, исходным сырьем и продуктами алкилирования имеется равновесие.

Вслед за этим были проведены опыты для выяснения возможности образования комплекса на основе бензола. Отрицательный ответ на этот вопрос показал, что для образования комплекса необходим либо алкилбензол, либо бензол и олефин. Это, повидимому, связано с тем, что комплекс образуется в результате обменных реакций, хорошо согласующихся с теорией «карбониум-иона».

При проведении реакции алкилирования бензола пропиленом показано, что здесь имеет место последовательная химическая реакция, идущая в две стадии:

а) реакция присоединения олефина к комплексу,

б) реакция обмена углеводородной части комплекса с исходным сырьем.

На основе проведенной работы представилось возможным стехиометрически изобразить полную схему реакции алкилирования, начиная от образования комплекса и кончая конечным продуктом — алкилбензолом.

Вместе с тем показано, что существующие теории недостаточно полно объясняют механизм реакции алкилирования.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Для выяснения состава и строения комплекса были получены комплексные соединения хлористого алюминия с различными ароматическими углеводородами.

Исходным сырьем для приготовления комплекса служили: алкилбензолы, технический хлористый алюминий и хлористый водород.

Было установлено, что количество хлористого водорода, необходимого для образования комплекса, составляет 0,5 моля на 1 моль хлористого алюминия.

Это соответствует формуле Al_2Cl_6HCl и подтверждает данные В. В. Коршака [8], Норриса [17] и других.

Как было найдено, реакция алкилирования при недостаточном количестве хлористого водорода протекала с неудовлетворительными результатами, и наблюдались случаи, когда реакция практически совершенно прекращалась. При подаче в зону реакции хлористого водорода реакция вновь протекала нормально.

Полученные результаты приведены в табл. 1 .

Из данных таблицы видно, что образование комплекса из алкилбензолов и хлористого алюминия происходит довольно легко в количестве 240—340% от взятого хлористого алюминия.

Бензол в этих условиях при отсутствии олефинов комплекса не образует.

Таблица 1

Наименование углеводорода, взятого для приготовления комплекса	Получено комплекса (вес. % от взятого хлористого алюминия)
Бензол	Не получался
Этилбензол	294
Диэтилбензол	240
Изопропилбензол	296
Диизопропилбензол	240
Бутилбензол втор.	210
Бутилбензол трет.	340
Смесь полиалкилбензолов	238

РЕАКЦИЯ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ С БЕНЗОЛОМ

Как указывалось выше, образования комплекса из бензола и хлористого алюминия в присутствии хлористого водорода при перемешивании реакционной смеси на холоду не наблюдалось.

При перемешивании этой смеси при температуре кипения бензола в течение 1 часа происходило частичное образование комплекса. При более длительном перемешивании в течение 10 час. весь хлористый алюминий переходил в комплексные соединения. Однако образующийся бензольный комплекс резко отличался по своим свойствам от комплексов, полученных из алкилбензолов, что видно из приведенных ниже данных.

Для получения бензольного комплекса было взято 1 кг бензола и 200 г сублимированного хлористого алюминия. Смесь нагревалась с обратным холодильником до температуры кипения бензола. После 10-часового перемешивания в присутствии хлористого водорода было получено 580 г нижнего слоя. Верхний слой представлял собой непрореагировавший бензол.

Нижний слой был выдержан в вакууме до постоянного веса. После вакуумной обработки осталось комплекса 283 г. При разложении этого комплекса водой вместо углеводородного слоя, который обычно получался при разложении алкилбензольных комплексов, в данном случае получалась густая черная масса. Молекулярный вес ее оказался равным 210.

Из приведенных выше данных видно, что взаимодействие хлористого алюминия с бензолом происходит в условиях, значительно более жестких, чем образование алкилбензольных комплексов, и, повидимому, сопровождается реакциями разрушения и конденсации бензольного ядра.

Однако при введении в зону реакции олефинов или алкилбензолов комплекс образовывался чрезвычайно легко. Это говорит о том, что ароматический углеводород может входить в состав комплекса только при наличии алкильной группы. Следовательно, комплекс, повидимому, образуется в результате обменной реакции протона хлоралюминиевой кислоты с алкильным радикалом, что хорошо согласуется с теорией «карбониум-иона».

СОСТАВ КОМПЛЕКСА

Для выяснения состава были получены комплексы указанным выше способом из хлористого алюминия и индивидуальных ароматических углеводородов, а также из их смеси. Анализ комплексов проводился по следующему методу.

Отделенный от верхнего слоя комплекс выдерживался в вакууме при остаточном давлении 10—12 мм рт. ст. до постоянного веса, на что требовалось около 24 час. Полученная после вакуумной обработки так называемая «устойчивая форма» комплекса разлагалась ледяной водой и выделившийся углеводородный слой после промывки и просушки над хлористым кальцием разгонялся на колонке на узкие фракции. Определялся средний молекулярный вес углеводородного слоя и вычислялось молярное отношение алкилбензола к Al_2Cl_6HCl.

При разложении 553 г такого комплекса, полученного из этилбензола, было выделено 190 г углеводородов. Неорганическая часть комплекса по разности равна 363 г.

Углеводородный слой имел следующий фракционный состав:

Этилбензол	4,2 вес. %
Диэтилбензол	22,4 вес. %
Триэтилбензол	67,0 вес. %
Остаток	6,4 вес. %
Средний молекулярный вес	153

Если в качестве исходного сырья брали изопропилбензол, то получалось 506 г комплекса. При разложении его водой выделилось 202 г углеводородного слоя следующего состава:

Изопропилбензол	8,6 вес. %
Диизопропилбензол	23,7 вес. %
Триизопропилбензол	61,8 вес. %
Остаток	5,9 вес. %
Средний молекулярный вес	184

Проведенные подсчеты показывают, что в первом случае молярное отношение углеводорода к Al_2Cl_6HCl равно 1,04, а во втором 1,1. Комплекс, полученный из смеси диэтилбензола и бензола, взятых в молярных соотношениях 1 : 1, состоял из

Этилбензола	5 вес. %
Диэтилбензола	21 вес. %
Триэтилбензола	66 вес. %
Остаток	8 вес. %

При исследовании комплекса, полученного из сырья, представляющего собой смесь 70% бензола и 30% весовых изопропилбензола, оказалось, что в состав его входило:

Изопропилбензола	19 вес. %
Диизопропилбензола	43 вес. %
Триизопропилбензола	32 вес. %
Остаток	6 вес. %

Почти те же результаты получены при исследовании комплекса, сырьем для которого служили 70% бензола и 30% этилбензола:

Этилбензола	17 вес. %
Диэтилбензола	46,5 вес. %
Триэтилбензола	29,5 вес. %
Остаток	7 вес. %

Эти опыты говорят прежде всего о том, что в состав комплекса входят самые разнообразные продукты: моно-, ди- и тризамещенные. Кроме того, из этих анализов ясно видно, что состав комплекса зависит исключительно от концентрации алкильных радикалов, находящихся в сырье, взятом для образования комплекса. Именно поэтому из этилбензола, изопропилбензола, а также из смеси диэтилбензола, взятых в молярных соотношениях 1 : 1, получаются комплексы почти одного и того же состава, в то время как комплекс, полученный из смеси 30% изопропилбензола и 70% бензола, т. е. из среды, содержащей значительно меньшее количество алкильных радикалов, резко отличается по своему составу от предыдущих.

Дальнейшие исследования показали, что состав комплекса не остается неизменным и во время реакции алкилирования.

Исходя из изложенного, мы пришли к следующему заключению:

1. Расчет молярных отношений органической и неорганической части комплекса показал, что отношение между ними равно единице (небольшие отклонения от этого числа могут быть отнесены за счет неточности эксперимента).

2. Органическая часть комплекса представляет собой углеводородный слой, состоящий из моно-, ди- и тризамещенных ароматических углеводородов.

3. Соотношение между моно-, ди- и тризамещенными продуктами не остается неизменным в процессе реакции и зависит от количества алкильных радикалов, входящих в исходное сырье, а также от количества поглощенных олефинов.

Охарактеризованные выше экспериментальные данные дают основание считать, что продукты реакции алкилирования, комплекс и исходное сырье, находятся в равновесии между собой. Для доказательства этого нами были проведены специальные исследования.

Для выяснения состава продуктов реакции при равновесном состоянии были проведены опыты по контактированию с хлористым алюминием индивидуальных алкилбензолов как в чистом виде, так и в смеси с бензолом.

Для того чтобы установить, отвечает ли данный состав продуктов реакции равновесному состоянию, были проведены опыты с различными продуктами, которые подбирались в таких соотношениях, чтобы концентрация алкильных радикалов в шихте отвечала бы одной и той же эмпирической формуле.

Так, например, была проведена серия опытов по контактированию с хлористым алюминием, с одной стороны, чистого моноалкилбензола, а с другой стороны, смеси диалкилбензола с бензолом в молярных соотношениях 1 : 1.

В обоих случаях молярное соотношение алкильных радикалов к бензольным ядрам было равно единице, и шихта отвечала эмпирической формуле C_6H_5R.

Результаты опытов показаны на рис. 1 и 2, из которых видно, что по ходу реакции, независимо от состава исходной шихты, содержание моноалкилбензола асимптотически стремится к пунктирной линии, показывающей содержание моноалкилбензолов в продуктах алкилирования бензола олефинами при соотношении поглощенного олефина к бензолу, равном единице.

Аналогичные опыты были проведены с шихтой, содержащей 0,67 молей алкильных радикалов на 1 моль бензола. Эти опыты показаны на рис. 3 и 4.

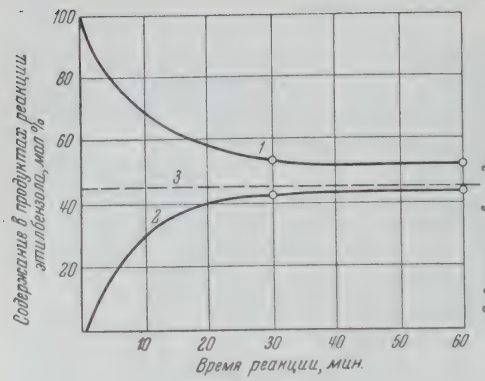


Рис. 1. Состав продуктов реакции при соотношении этильных радикалов к бензольным ядрам, равном 1.

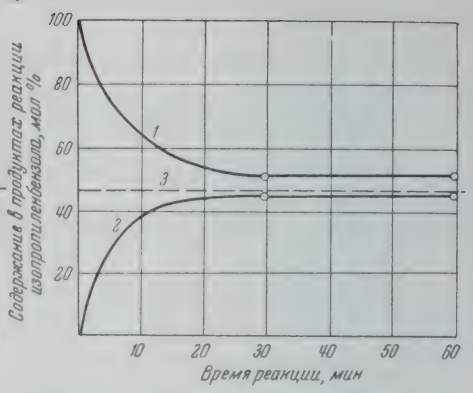


Рис. 2. Состав продуктов реакции при соотношении изопропильных радикалов к бензольным ядрам, равном 1.

Исходные продукты		Условия опыта	
Компоненты	Молярное соотношение	$AlCl_3$, вес. % от шихты	Температура, °С
1—этилбензол	—	3,5	95
2—диэтилбензол + бензол	1 : 1	3,5	95
3—этилен + бензол	1 : 1	9,0	60—100

Исходные продукты		Условия опыта	
Компоненты	Молярное соотношение	$AlCl_3$, вес. % от шихты	Температура, °С
1—изопропилбензол	—	3,5	95
2—диизопропилбензол + бензол	1 : 1	3,5	5
3—пропилен + бензол	1 : 1	3,0	60—100

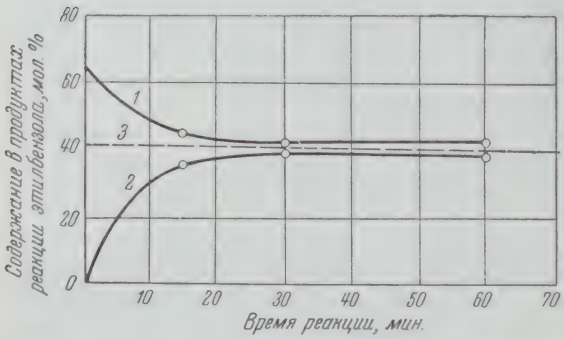


Рис. 3. Состав продуктов реакции при соотношении этильных радикалов к бензольным ядрам, равном 0,67.

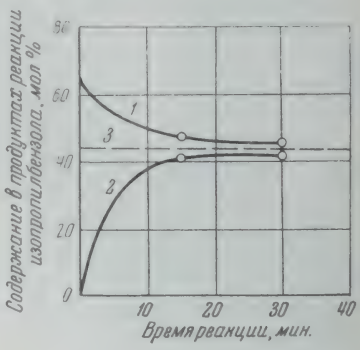


Рис. 4. Состав продуктов реакции при соотношении изопропильных радикалов к бензольным ядрам, равном 0,67.

Исходные продукты		Условия опыта	
Компоненты	Молярное соотношение	$AlCl_3$, вес. % от шихты	Температура, °С
1—этилбензол + бензол	2 : 1	3,5	95
2—диэтилбензол + бензол	0,5 : 1	3,5	95
3—этилен + бензол	0,67 : 1	9,0	60—100

Исходные продукты		Условия опыта	
Компоненты	Молярное соотношение	$AlCl_3$, вес. % от шихты	Температура, °С
1 — изопропилбензол + бензол	2 : 1	3,5	95
2—диизопропилбензол + бензол	0,5 : 1	3,5	95
3 — пропилен + бензол	0 67 : 1	3,0	50—80

Хотя в обоих случаях полного совпадения с пунктирной линией не наблюдается, однако проведенные опыты достаточно убедительно показывают, что при алкилировании бензола олефинами, при малой скорости подачи газа, состав продуктов реакции отвечает равновесному состоянию.

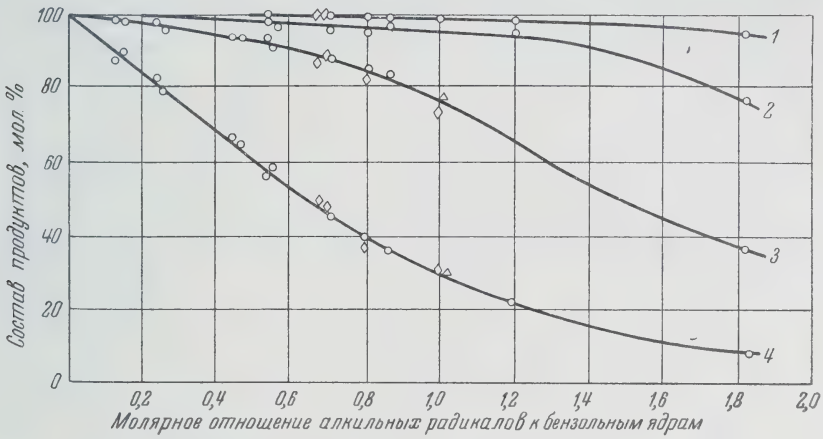


Рис. 5. Состав продуктов реакции при равновесном состоянии:

1—тетраэтилбензол; 2—триэтилбензол; 3 — диэтилбензол; 4 — этилбензол; ○ — опыты с этиленом; △—опыты с этилбензолом; ◇—опыты с диэтилбензолом

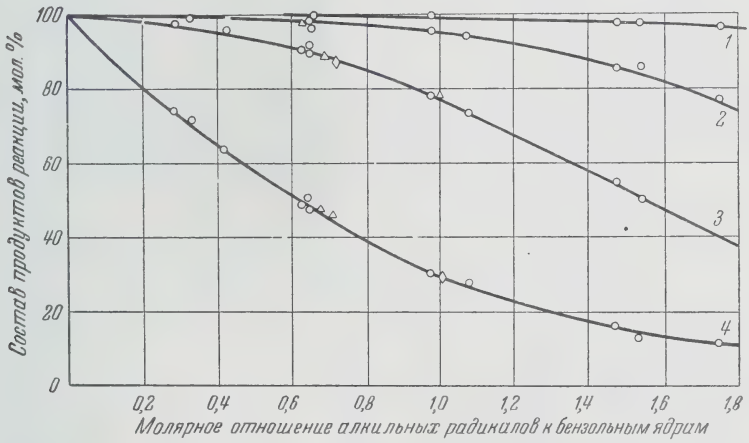


Рис. 6. Состав продуктов реакции при равновесном состоянии для изопропильных радикалов:

1—тетраизопропилбензол; 2 — триизопропилбензол; 3 — диизопропилбензол; 4—моноизопропилбензол; ○ — опыты с пропиленом; △ — опыты с изопропилбензолом; ◇ — опыты с диизопропилбензолом

Подтверждением этому служат рис. 5 и 6, показывающие нарастающим итогом состав продуктов алкилирования при различных соотношениях алкильных и бензольных ядер.

На рис. 5 и 6 видно, что состав продуктов реакции при алкилировании и деалкилировании хорошо укладывается на одном графике, что может иметь место только при наличии равновесного состояния.

Таким образом, с одной стороны, отдельные комплексные соединения стремятся к равновесному состоянию между собой, а с другой стороны,

каждое из них находится в равновесии со средой, в которой находится комплекс, т. е. с сырьем и продуктами реакции.

Экспериментальный материал, накопленный в процессе изучения реакции алкилирования бензола олефинами, показывает, что равновесие достигается очень быстро и выражается в установлении вполне определенного состава продуктов реакции, причем обусловливается только соотношением алкильных радикалов к бензольным ядрам в реакционной смеси и не зависит от состава исходного сырья.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Для познания механизма реакции алкилирования важно было установить порядок этой реакции. Как мы указывали выше, многие исследователи высказали мнение, что вначале к хлористому алюминию в присутствии хлористого водорода присоединяется олефин, а затем бензол, в

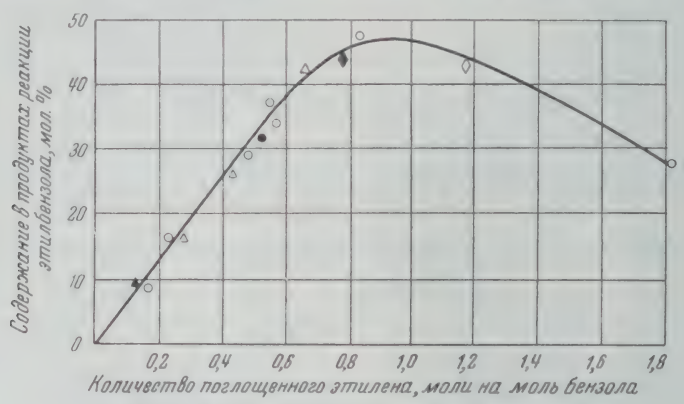


Рис. 7. Алкилирование бензола этиленом.

Обозначение	Условия опыта	
	Температура, °С	Скорость подачи
△	60	2 л/м
○	80	2 »
◇	100	2 »
●	80	6 »
◆	100	6 »

результате чего образуется комплекс. Однако прямые доказательства такого протекания реакции не были приведены и по этой причине не было даже сделано попыток подсчитать скорость первой и второй реакций. Между тем этот пробел в познании реакции имеет существенное теоретическое и практическое значение.

Для внесения ясности в этот вопрос были поставлены специальные опыты по алкилированию бензола этиленом и пропиленом при разных скоростях подачи газа и разных температурах. Данные представлены на рис. 7 и 8.

Как видно из рис. 7, при алкилировании бензола этиленом данные всех опытов хорошо укладываются на одной кривой. Следовательно, температура в пределах от 60 до 100° и скорость подачи газа в пределах от 2 до 6 л/мин мало сказываются на составе продуктов реакции.

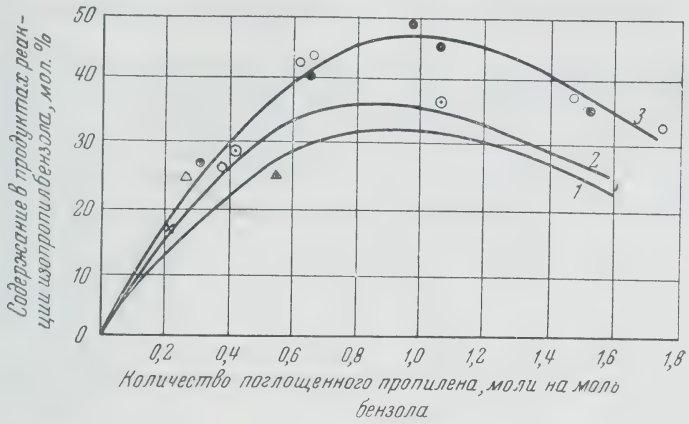


Рис. 8. Алкилирование бензола пропиленом

Обозначение	Условия опыта	
	Температура, °С	Скорость подачи
▲	30	2л/м } кривая *1*
✕	50	2 » } кривая *1*
⊙	50	8 » } кривая *2*
△	50	2 » } кривая *2*
•	80	8 » } кривая *3*
○	80	2 » } кривая *3*

Иначе обстоит дело с использованием этилена. Как видно из приводимой ниже таблицы, чем больше скорость подачи газа и чем ниже температура, тем ниже степень превращения этилена.

Таблица 2

Количество $AlCl_3$ 9% от веса бензола. Концентрация этилена в исходном газе 78%

№ опыта	Температура, °С	Скорость подачи газа, л/мин	Содержание этилена в отходящем газе, объемн. %
6	60	2	32—62
9	80	2	10—14
13	80	6	31—54
14	100	2	6—8
15	100	6	7—8

При алкилировании бензола пропиленом (см. рис. 8) картина получается обратная.

В пределах температур от 30 до 80° и скоростей подачи газа от 2 до 8 л/мин поглощение пропилена практически полное (выше 99%), и концентрация его в отходящем газе составляет 1—2%; зато на состав

продуктов реакции скорость подачи газа и температура имеют заметное влияние.

Как видно из рис. 8, в случае алкилирования бензола пропиленом при низкой температуре и большой скорости подачи газа уменьшается содержание в продуктах реакции моноалкилбензола, т. е. реакция направляется в сторону образования полиалкилбензолов.

Экспериментальные данные приводят к следующим основным выводам:

1. Присоединение пропилена к комплексу происходит с очень большой скоростью и при достаточно интенсивной подаче в реакционную смесь пропилена; реакция обмена не может обеспечить передачу этого олефина исходному сырью и тем самым восстановить нарушенное равновесие между комплексом и средой, в которой он находится. Вследствие этого при большой скорости подачи присоединяющийся к комплексу пропилен накапливается в нем и изменяет его состав, обогащая комплекс алкильными радикалами, что направляет реакцию в сторону образования полиалкилбензолов.

2. Присоединение этилена к комплексу происходит значительно медленнее, чем присоединение пропилена. В условиях опыта реакция обмена всегда успевала привести комплекс в равновесное состояние с продуктами реакции. Поэтому скорость подачи газа сказывается на использовании этилена, но не влияет на состав продуктов реакции.

3. Проведенные опыты дают возможность определить примерные скорости происходящих реакций. Нами установлено, что время контакта 0,7—1 сек. обеспечивает практически полное присоединение пропилена к комплексу даже при 30°. Скорость реакции обмена между комплексом и средой при состоянии, близком к равновесному, более низкая и при температуре 60° составляет 0,4 моля изопропильного радикала на 1 моль комплекса в минуту.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ С ЭТИЛБЕНЗОЛОМ И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛОМ

В литературе совершенно нет данных относительно состава комплекса, полученного из смеси алкилбензолов. Интересно было выяснить, не происходит ли избирательного взаимодействия хлористого алюминия с одним из этих олефинов при образовании комплекса.

Для разрешения этого вопроса нами был получен комплекс из смеси этилбензола и изопропилбензола, взятых в отношении 1 : 1 по весу. Выделившийся над комплексом верхний слой имел следующий фракционный состав, вес. (%):

Бензол	18,6
Этилбензол	24,5
Изопропилбензол	26,3
Диэтилбензол	7,5
Этилизопропилбензол	11,2
Диизопропилбензол	7,7
Остаток	4,2

Эти данные показывают, что скорости обмена этильных и изопропильных радикалов между комплексом и исходной средой близки между собой, что подтверждается также при изучении реакции деалкилирования.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Все перечисленные факты, установленные экспериментальным путем и путем расчета констант равновесия, помимо практического интереса важны еще в том отношении, что освещают механизм процесса алкилирования в присутствии хлористого алюминия.

Первой стадией процесса является присоединение олефина к хлористому алюминию в присутствии хлористого водорода

$$1.\ 2AlCl_3 + C_nH_{2n} + HCl \longrightarrow Al_2Cl_6RCl.$$

Затем присоединяется бензол и образуется тройной комплекс

$$2.\ Al_2Cl_6RCl + C_6H_6 \longrightarrow Al_2Cl_6C_6H_5RHCl.$$

После получения комплекса реакция алкилирования идет по следующей схеме:

а) Присоединение олефина к комплексу

$$3.\ Al_2Cl_6C_6H_5RHCl + C_nH_{2n} \longrightarrow Al_2Cl_6C_6H_5RRCl.$$

б) Обмен углеводородной молекулы комплекса на молекулу исходного сырья, т. е. бензола

$$4.\ Al_2Cl_6C_6H_5RRCl + C_6H_6 \longrightarrow Al_2Cl_6C_6H_5RHCl + C_6H_5R.$$

Кроме того, хлористый алюминий может образовывать соединения типа

$$Al_2Cl_6C_6H_4R_2 \cdot HCl;\quad Al_2Cl_6C_6H_3R_3 \cdot HCl \text{ и т. д.}$$

Все они находятся друг с другом в подвижном равновесии, которое достигается переходом алкильных радикалов от одного комплексного соединения к другому.

В результате обменной реакции этих комплексных соединений с исходным сырьем получаются полиалкилбензолы, например:

$$5.\ Al_2Cl_6C_6H_4R_2RCl + C_6H_6 \longrightarrow Al_2Cl_6C_6H_5RHCl + C_6H_4R_2.$$

При введении алкилбензолов в среду, в которой находится комплекс, последний будет вступать в обменную реакцию не только с бензолом, но и с алкилбензолами.

Таким образом, чем больше концентрация алкильных радикалов в среде, окружающей комплекс, тем больше алкильных радикалов будет в комплексных соединениях хлористого алюминия. Как было показано выше (уравнение 5), это направит реакцию алкилирования в сторону образования полиалкилбензолов. Следовательно, чем больше отношение поглощенного олефина к бензолу, тем больше реакция будет направляться в сторону образования полиалкилбензолов.

Кроме того, каждое из комплексных соединений вступает в обменную реакцию с исходным сырьем, например с диалкилбензолом. Происходит процесс деалкилирования, который можно изобразить следующим образом:

$$6.\ Al_2Cl_6C_6H_5RHCl + C_6H_4R_2 \longrightarrow Al_2Cl_6C_6H_5RRCl + C_6H_5R.$$

В результате этих реакций, с одной стороны, образуются бензол и вся гамма алкилбензолов, а с другой стороны, меняется углеводородная часть комплекса.

Этот процесс продолжается до тех пор, пока не установится совершенно определенный состав продуктов реакции, который обусловливается только соотношением алкильных радикалов к бензольным ядрам в реакционной смеси и не зависит от состава исходного сырья.

КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССА

Как мы указывали выше, для объяснения механизма реакции алкилирования были предложены две основные теории:

1) теория комплексов,

2) теория «карбониум-иона».

Что же представляет собой комплекс? Это соединение, состоящее из неорганических и органических продуктов.

Неорганическая часть комплекса есть продукт взаимодействия хлористого алюминия и хлористого водорода — Al_2Cl_6HCl.

Органическая часть комплекса представляет собой самые разнообразные ароматические углеводороды, состав которых постоянно меняется и зависит от очень многих факторов.

Мы исследовали каталитическую активность комплексов, состоящих из разнообразных ароматических углеводородов, хлористого алюминия и хлористого водорода.

Полученные данные показывают, что, независимо от того, какой ароматический углеводород входит в состав комплекса, при одинаковом количестве введенного в зону реакции хлористого алюминия и соответствующего ему количества хлористого водорода эффект алкилирования получается один и тот же.

Как известно, теория «карбониум-иона» хорошо объясняет образование алкилбензолов путем обмена протона на алкильный радикал. В основе этой теории применительно к процессам алкилирования ароматических углеводородов с хлористым алюминием лежит предположение, что хлористый алюминий с хлористым водородом дает хорошо диссоциированную хлоралюминиевую кислоту. Однако, как показали экспериментальные исследования, в состав комплекса входит не $HAlCl_4$, а соединение Al_2Cl_6HCl.

Кроме того, теория «карбониум-иона» не требует обязательного образования комплекса, в то время как известно, что наличие комплекса является непременным условием для протекания реакции алкилирования с помощью хлористого алюминия. Следовательно, этой теорией нельзя полностью объяснить механизм реакции алкилирования. Теория же комплекса дает только весьма общее представление о механизме реакции.

Таким образом, в настоящее время нельзя исходить из одной какой-либо приведенной выше теории. С другой стороны, на основании изложенного нами экспериментального материала, сочетанием теории «карбониум-иона» и теории комплексов можно объяснить механизм всех превращений, происходящих при алкилировании бензола олефинами в присутствии хлористого алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействие хлористого алюминия с алкилбензолами в присутствии хлористого водорода, а также с бензолом в присутствии олефинов приводит к образованию комплексов. При разложении последних водой получаются алкилбензолы. В аналогичных условиях при взаимодействии бензола с хлористым алюминием в присутствии хлористого водорода

комплекса не образуется. При более жестких температурных условиях получаются соединения, которые при разложении водой дают смолистые вещества. Это подтверждает положение о том, что образование комплекса происходит в результате обмена протона на алкильный радикал.

2. Показано, что имеется равновесие между комплексом, исходным сырьем и продуктами алкилирования, причем соотношение между моно-, ди-, три- и т. д. замещенными бензола в углеводородной части комплекса и продуктах алкилирования зависит от количества алкильных радикалов, введенных в реакцию с исходным сырьем.

3. Показано, что органическая часть комплекса представляет собой смесь моно-, ди-, три- и т. д. замещенных бензола, а не только тризамещенные, как это утверждалось многими авторами.

4. На примере алкилирования бензола пропиленом доказано, что образование алкилбензолов является последовательной химической реакцией, идущей в две стадии:

реакция присоединения олефина к комплексу;

реакция обмена углеводородной части комплекса с исходным сырьем.

5. Предложена полная схема механизма реакции от образования комплекса до получения конечного продукта — алкилпроизводного бензола.

6. Показано, что ни одна из существующих теорий не может полностью охватить все явления, происходящие при реакциях с хлористым алюминием, и только сочетанием двух теорий — теории комплекса и теории «карбониум-иона» — можно объяснить механизм всех превращений, происходящих при алкилировании бензола олефинами в присутствии хлористого алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Густавсон. ЖРФХО, **11**, 116 (1879); **12**, 443 (1880).
2. Г. Г. Густавсон. ЖРФХО, **9**, 190 (1877).
3. Г. Г. Густавсон. ЖРФХО, **10**, 392 (1878).
4. Г. Г. Густавсон. Органическое соединение в их отношении к галоидным солям алюминия. Диссертация, М., 1883.
5. Г. Г. Густавсон. Изв. АН, **18**, 231 (1903); **23**, 57 (1905).
6. Б. Н. Меншуткин. ЖРФХО, **41**, 1089 (1909).
7. И. А. Каблуков. ЖРФХО, **41**, 1755 (1909).
8. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедева, С. К. Федосеев. Журн. общ. химии, **17**, 575 (1947).
9. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. Журн. общ. химии, **14**, 435 (1944).
10. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. Журн. общ. химии, **14**, 1903 (1944).
11. В. В. Неминский, В. А. Плотников. ЖРФХО, **40**, 391 (1908).
12. Б. Л. Молдавский, Л. С. Бездель. Журн. общ. химии, **16**, 1633 (1946).
13. C. Friedel, J. Crafts. Ann. Chim. phis., 1 (1884).
14. C. Friedel, J. Crafts. Ann. Chim. phis., **14**, 1 (1888).
15. J. F. Horris, D. Rubinstein. J. Am. Chem. Soc., **41**, 1163 (1909).
16. J. F. Horris. J. Am. Chem. Soc., **62**, 1298 (1940).
17. J. F. Horris. J. Am. Chem. Soc., **60**, 2499 (1938).
18. Prinse. Chem. Welk blae, **24**, 615 (1927).
19. G. Dougherty. J. Am. Chem. Soc., **51**, 576 (1929).
20. E. Wertyporoch. Ber., **54**, 1369 (1931).
21. Ч. Томас. Безводный хлористый алюминий в органической химии. ИЛ, 1949.
22. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling. J. Org. Chem., **5**, 253 (1940).

ЧАСТЬ III

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. ГРИНБЕРГ, Л. Е. НИКОЛЬСКАЯ
и Г. А. ШАГИСУЛТАНОВА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАГИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вопросы механизма химического реагирования во многом переплетаются с вопросами химии комплексных соединений. Связь тут двоякая: с одной стороны, промежуточно образующиеся комплексные соединения часто играют существенную роль в процессе осуществления той или иной химической реакции; с другой же стороны, особенности и закономерности реагирования типичных комплексных соединений имеют большое значение для углубленного понимания химизма в целом.

Чрезвычайно большое значение комплексообразования для механизма химического реагирования с очевидностью следует из того, что важнейшие процессы органического мира, а именно процессы дыхания и процесс ассимиляции углекислоты зелеными растениями, протекают при посредстве типичных комплексных соединений — гемоглобина, гемоцианина и хлорофилла. Красящее вещество крови, являющееся комплексным соединением железа, дает непрочный продукт присоединения с кислородом и, отдавая кислород окисляющимся органическим соединениям, играет роль его переносчика. Этот принцип широко распространен в природе. В последнее время его начинают с успехом применять и для разработки новых способов получения кислорода из воздуха [1] (использование комплексных соединений кобальта с салицилальдегидэтилендиимином).

Механизм участия комплексообразования в протекании реакций сопряженного окисления в заметной степени выяснен на примере систем, состоящих из ионов железа и органических компонентов типа пирокатехина или аскорбиновой кислоты [2]. В соответствующем интервале значений pH ионы Fe^{2+} образуют комплексы с остатками пирокатехина $C_6H_4O''_2$. Эти комплексы способны присоединять молекулу O_2. Далее происходит окисление иона Fe^{2+} в Fe^{3+} за счет перехода электрона на молекулу O_2, превращающуюся при этом в ион O_2^-. Образовавшийся ион Fe^{3+} восстанавливается за счет остатка пирокатехина, окисляющегося в $C_6H_4O'_2$. При повторении процесса получается хинон, уходящий из комплекса. Таким образом, окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} кислородом воздуха катализирует окисление пирокатехина (или ему подобных аддендов) в хинон. Здесь существенно, что все компоненты системы временно объединяются в один комплекс, в пределах которого и осуществляется катализ. Кроме того, заслуживает серьезного внимания и то обстоятельство, что

комплексы для выполнения подобных функций должны быть достаточно лабильными. Медленность образования и разрушения комплексных связей является фактором, неблагоприятным для каталитической функции.

За последние годы все чаще появляются указания на большое значение комплексообразования для протекания самых разнообразных процессов, важных с точки зрения биологии и медицины. Так, недавно были опубликованы данные [3], заставляющие подозревать, что функция некоторых антибиотиков в организмах может быть связана с их способностью к комплексообразованию. В 1953 году Альберт [4] установил, что ауреомицин и террамицин способны к образованию внутрикомплексных соединений.

Общеизвестна роль комплексов как промежуточных соединений в осуществлении многих реакций изотопного обмена. Приведем некоторые примеры. Так, обмен между ионами и молекулами галогенов происходит при посредстве промежуточного образования полигалогенидов. Каталитическое действие галогенидов алюминия при реакции Фриделя—Крафтса, повидимому, осуществляется через посредство промежуточно образующихся соединений галогенидов алюминия с галоидными алкилами.

Рядом исследователей [5] показано, что способные к комплексообразованию анионы каталитически ускоряют реакции изотопного обмена между катионами. Так, например, ионы OH^-, Cl^- и NO_3^- катализируют обмен между Tl^{3+} и Tl^+, ионы OH^- и Cl^- — обмен между Fe^{3+} и Fe^{2+}, и т. д.

В заключение нужно упомянуть об очень интересном использовании комплексообразования для синтеза трудно получаемых органических соединений. Так, Гейн и сотрудники [6] синтезировали α, α-дипиридил. Принцип этого синтеза (и некоторых ему подобных) состоит в том, что окисление исходного продукта — пиридина, идущее по схеме $2\ Py \rightarrow Py - Py + 2H$, осуществляется при посредстве хлорного железа, причем получающееся хлористое железо дает с дипиридилом прочный комплекс. Полученный комплекс разлагается щелочью, и α, α-дипиридил перегоняется с водяным паром.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о значении комплексообразования для разъяснения и направления течения химических процессов.

Переходим к основному содержанию работы.

Комплексообразование сильно отражается на реакционной способности компонентов комплекса. Естественно, это относится как к центральному иону (атому), так и к аддендам. Изменение свойств центрального иона прежде всего проявляется в изменении его концентрации (активности): чем прочнее комплекс, тем меньше концентрация свободного (сольватированного) центрального иона в растворе и, следовательно, тем меньше число осуществимых характерных (осадочных или цветных) реакций на данный ион. Указанное обстоятельство в самом общем случае определяет и изменение окислительно-восстановительного потенциала системы, образованной ионами данного металла в разных состояниях окисления.

Что касается аддендов, то в простейшем случае эффект комплексообразования также сводится к ограничению их реакционной способности в отношении каких-либо веществ, вводимых в раствор. Так, при нахождении иона хлора в комплексе требуются повышение концентрации иона Ag^+ и нагревание для того, чтобы вызвать характерное для свободного иона хлора мгновенное образование осадка AgCl. При усложнении состава адденда и увеличении числа разнообразных превращений, свойственных ему в свободном состоянии, эффект сочетания подобного адденда с центральным ионом также может стать более многогранным.

Совершенно закономерным является эффект увеличения степени диссоциации протонсодержащих молекул RH в результате их сочетания с положительными ионами. Соответствующая закономерность была сформулирована одним из авторов [7] и положена в основу теории кислотных и основных свойств комплексных соединений. В последнее время учениками одного из авторов [8] открыт также эффект ускорения омыления комплексно связанных эфиров. Это установлено на примере триэтил- и триметилфосфитов. Исследования в этом направлении развиваются.

Переходя, далее, к взаимному влиянию групп, координированных вокруг данного комплексообразователя, нужно прежде всего указать на закономерность трансвлияния И. И. Черняева [9]. Согласно этой хорошо известной закономерности, взаимодействие групп в пределах данной сферы осуществляется в первую очередь через посредство самого комплексообразователя при наличии транс-положения соответствующих групп. По данным, имеющимся в настоящее время, этот вид взаимодействия аддендов является наиболее существенным для определения реакционной способности применительно к таким комплексообразователям, как платина, спутники платины, кобальт, отчасти хром и некоторые другие.

Трансвлияние играет столь важную роль именно потому, что изменение свойств аддендов при комплексообразовании обусловлено их взаимодействием с центральным ионом. Чтобы повлиять на это первичное изменение свойств, нужно, очевидно, воздействовать на центральный ион.

И. И. Черняев определяет трансвлияние как изменение активности (подвижности) координированной группы под влиянием группы, находящейся в транс-положении к данной группе; он также считает, что трансвлияние есть переход противоположной связи в более ионогенную форму. Один из авторов [10] в 1936 г. предложил определять трансвлияние как приближение координированной группы по свойствам к тем, которые характеризуют ее в некоординированном состоянии.

Начиная с 1939 г., А. А. Гринберг совместно с Ф. М. Филиновым начал исследования по применению меченых атомов для изучения свойств и превращений комплексных соединений. Первоначально эти исследования, проводившиеся с $K_2[PtBr_4]$, $K_2[PtBr_6]$ и некоторыми другими комплексными бромидами, были направлены на решение следующих задач:

1) выяснение возможности обмена координированных при платине ионов брома на ионы брома, находящиеся в растворе;

2) нахождение доказательства функциональной равноценности ионов брома, связанных «главной» и «побочной» валентностями;

3) проверка равноценности координат в октаэдре четырехвалентной платины.

Все поставленные задачи были успешно решены [11].

Соответствующее направление исследования в дальнейшем развивалось как советскими, так и зарубежными исследователями.

Начиная с 1944 г., А. А. Гринберг и Л. Е. Никольская приступили к сравнительному изучению скорости изотопного обмена в соединениях $K_2[PtX_4]$, где X = Cl, Br, J, CN. К началу этого исследования было известно, что по тенденции к комплексообразованию с платиной соответствующие группы располагаются в ряд

$$Cl^- < Br^- < J^- < CN^-.$$

Этот же ряд характеризует и сравнительную величину производимого данными группами трансвлияния.

Вместе с тем данные препаративной химии свидетельствуют о том, что при грубом сравнении скорости внедрения соответствующих ионов в такие комплексы, как $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, ионы также располагаются в указанном порядке. Так, для внедрения иона хлора требуется длительное кипячение с концентрированной HCl, в результате чего осуществляются отрыв двух молекул NH_3 и образование комплекса $\begin{bmatrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{bmatrix}$.

В случае иона иода аналогичный процесс происходит при простом кипячении водного раствора $[Pt(NH_3)_4]J_2$, а в случае иона циана имеет место полное замещение всех молекул аммиака с образованием иона $[Pt(CN)_4]^{2-}$. На фоне всего сказанного представляло большой интерес сравнить скорость изотопного обмена в указанных системах. Полученные результаты, сопоставленные в табл. 1 и 2, показывают, что во всех изученных платиновых системах констатировано наличие обмена. Наиболее быстро равновесное распределение активности достигается в случае иона $[Pt(CN)_4]^{2-}$; затем в убывающей последовательности идут ионы $[PtJ_4]^{2-}$, $[PtBr_4]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$. Параллельно производились также опыты с желтой кровяной солью. В этом случае обмен не был обнаружен.

Полученные на платиновых системах результаты показывают прежде всего, что обмен быстрее всего протекает в наиболее устойчивых в термодинамическом отношении системах. Как известно, данные кинетики

Таблица 1

Обмен в различных платиновых системах

Время обмена, мин.	Теоретически рассчитанный процент равновесной активности в комплексе при полном обмене	Процент активности в комплексе, найденный из опыта	Степень обмена, %
	Система $[Pt(CN)_4]^{2-} + 4\overset{*}{C}N^-$		
1	47	27	57
1	54	32	59
1	61	36	60
5	54	52	95
5	54	45	83
	Система $[PtCl_4]^{2-} + 4\overset{*}{C}l^-$		
20	50	Активности нет	Обмена нет
35	75	То же	То же
60	51	6	11
	Система $[PtBr_4]^{2-} + 4\overset{*}{B}r^-$		
40	31,5	31	100
20	31	18	58
25	40	26	65
25	40	28	70
	Система $[PtJ_4]^{2-} + 4\overset{*}{J}^-$		
10	50	31	62
25	39	36	92
25	42	42	100

Таблица 2

Сравнительная скорость обмена в системе $[PtX_4]^{2-} + 4\overset{*}{X}^-$ в зависимости от природы координированного аниона

Анион	Концентрация комплекса, моль/л	Время достижения равновесного распределения активности, мин.
CN^-	$0{,}37 \cdot 10^{-1}$	5
J^-	$1{,}03 \cdot 10^{-1}$	25
Br^-	$0{,}51 \cdot 10^{-1}$	40
Cl^-	$0{,}72 \cdot 10^{-1}$	>60[1]

[1] Обмен прошел только на 11% за 1 час.

отнюдь не всегда связаны простыми соотношениями с термодинамическими величинами, характеризующими прочность соответствующих систем. Однако в данном случае мы наблюдаем очень интересные и своеобразные соотношения между термодинамической и кинетической характеристиками изучаемых систем.

Наши данные отчетливо показывают, что связи Pt — X очень сильно различаются по «продолжительности жизни» в зависимости от природы X. Наиболее прочные в термодинамическом отношении связи в то же время являются наиболее быстро образующимися и быстро разрушающимися, т. е. обладают наименьшей продолжительностью жизни.

Напротив, наименее прочные в термодинамическом отношении связи Pt — Cl обладают наибольшей продолжительностью жизни, и длительное время сохраняются в растворе. Такая сохраняемость не представляет собой чего-либо исключительного с физико-химической точки зрения. Соответствующая система характеризуется заметной метастабильностью [12].

В дальнейшем авторы совместно с Л. И. Козловой ориентировочно оценили значения энергии активации для процессов обмена координированных при Pt^{II} ионов хлора на ионы хлора, находящиеся в растворе, а также получили аналогичные данные для системы $[PtJ_4]^{2-} + 4J^-$. Эти оценки были сделаны на основании данных о температурной зависимости скорости изотопного обмена. Для системы $[PtCl_4]^{2-} + 4Cl^-$ получено значение около 12 000 кал/моль, а для системы $[PtJ_4]^{2-} + 4J^-$ — приближенное значение около 6000 кал/моль. Несмотря на то, что указанные значения следует считать ориентировочными, они все же дают представление об относительной степени подвижности кислотных остатков во внутренней сфере платиновых комплексов. Сопоставление этих цифр с приведенными выше данными по относительной скорости достижения равновесного распределения активности при разных X^-, позволяет сделать вывод, что энергия активации для системы $[Pt(CN)_4]^{2-} + 4CN^-$ должна быть крайне малой величиной.

Далее были проведены опыты по выяснению скорости изотопного обмена в производных четырехвалентной платины типа $K_2[PtX_6]$. Изучались системы $K_2[PtX_6] + 6NH_4\overset{*}{X}$. При X = Cl молекулярная концентрация комплекса была равна $0{,}4 \cdot 10^{-2}$, при X = Br — $0{,}55 \cdot 10^{-2}$, а при X = J — $0{,}27 \cdot 10^{-2}$.

Оказалось, что при 18° за 30 мин. в $K_2[PtCl_6]$ нет обмена, а в $K_2[PtBr_6]$ и в $K_2[PtJ_6]$ (при указанных выше концентрациях и соблюдении тех же условий) обмен, соответственно, проходит на 27 и 56%.

Лишь при 50° в $K_2[PtCl_6]$ обмен за 30 минут проходит на 20%.

Необходимо отметить, что сравнение различных систем по скорости обмена следует проводить при одинаковых концентрациях, температурах и продолжительности опытов.

В нашем распоряжении имеются данные, свидетельствующие о том, что, во-первых, скорости обмена в комплексных соединениях платины с четырьмя и шестью координированными анионами сравнимы между собой и, во-вторых, скорости обмена в $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[PtBr_6]$ прямо пропорциональны концентрации комплекса.

В производных четырехвалентной платины обмен идет с измеримой скоростью, а расположение комплексов по скорости обмена в зависимости от природы координированных анионов остается тем же, что и в случае двухвалентной платины.

Наконец, мы сравнили скорость изотопного обмена хлора в $K_2[PtCl_4]$ и в $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$ (цис). Оказалось, что скорость достижения равновесного распределения активности в системе $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2] + 2NH_4\overset{*}{Cl}$ примерно вчетверо превышает скорость соответствующего процесса в системе $K_2[PtCl_4] + 4NH_4\overset{*}{Cl}$ (без поправки на число обменивающихся атомов хлора).

Последние опыты позволяют обнаружить транс-эффект нитрогруппы на хлор в соединении $\begin{bmatrix} NO_2 & & Cl \\ & Pt & \\ NO_2 & & Cl \end{bmatrix} K_2$ и подойти к оценке его величины.

Полученные авторами данные по сравнению скорости изотопного обмена в соединениях $K_2[PtX_4]$ при $X = Cl^-$, Br^-, J^-, CN^- и основные выводы из этого исследования были доложены на IV Всесоюзном совещании по комплексным соединениям в Ленинграде (май 1948 г.), а затем на сессии ОХН АН СССР 6 января 1949 г.[1]

В 1950 и 1951 гг. Адамсон с сотрудниками [13] приготовил циан, активный по углероду (мы синтезировали циан, активный по азоту), и изучил обмен в некоторых комплексных цианидах. Полученные в нашей работе и в работе [13] данные взаимно дополняют друг друга, так как указанные авторы не работали с соединениями платины, но зато изучали обмен в комплексных цианидах никеля, палладия, кобальта, хрома, марганца и некоторых других металлов. Применительно к $K_4[Fe(CN)_6]$ американские авторы, как и мы, не обнаружили явления обмена[2].

Для соединений $K_2[Pd(CN)_4]$, $K_2[Ni(CN)_4]$ и $K_2[Hg(CN)_4]$ авторы наблюдали достижение равновесного распределения активности за 3—5 мин., в то время как в комплексных цианидах кобальта и хрома обмен идет очень медленно. Из соединений с координационным числом 6 более быстрый обмен был обнаружен только на цианиде марганца состава $K_3[Mn(CN)_6]$.

Переходим к обсуждению приведенных данных. Американские авторы, как и мы, отметили отсутствие соответствия между термодинамической прочностью изученных систем и скоростью изотопного обмена. Правда, они отметили только «отсутствие соответствия», мы же на платиновых систе-

---

[1] Реферат доклада напечатан в Журн. прикл. химии, 22, 542 (1949).

[2] При подкислении раствора до pH = 4 отмечается некоторое увеличение скорости обмена.

мах обнаружили своеобразное и на первый взгляд неожиданное соотношение, заключающееся в том, что чем прочнее комплекс, тем быстрее обмен.

Далее, американские авторы, основываясь только на своем материале, пытались устанавливать соответствие между скоростью обмена и характером комплекса в отношении величины координационного числа центрального атома. В частности, они сводили быстрый обмен к наличию координационного числа 4, а медленный обмен — координационного числа 6. Наши данные заставляют более осторожно делать подобные выводы: действительно, мы видим очень большое различие в скорости изотопного обмена в соединениях, относящихся к одному и тому же координационному типу ($K_2[PtX_4]$), а также аналогичную зависимость скорости обмена от природы координированных групп у соединений разного координационного типа ($K_2[PtX_4]$ и $K_2[PtX_6]$)[1].

Можно было бы предполагать, что обмен у платинатов должен был бы при прочих равных условиях протекать медленнее, чем у соответствующих платинитов, так как платинаты прочнее. Однако уже описанные соотношения на примере платинитов с разными анионами показывают, что прочность не определяет скорости обмена.

Могут быть разные представления о механизме реакций обмена (и замещения) в комплексных соединениях. Применительно к водородному обмену А. И. Бродский [14] различает ионизационный и ассоциативный механизмы обмена. В случае рассматриваемых нами объектов под ионизационным механизмом обмена следует понимать процесс, осуществляющийся при посредстве вторичной диссоциации комплексного иона по схеме

$$[PtX_4]^{2-} \rightleftarrows [PtX_3]^{-} + X^{-},$$

или, соответственно,

$$[PtX_6]^{2-} \rightleftarrows [PtX_5]^{-} + X^{-}.$$

При этом наиболее существенную роль, как правило, должна играть первая ступень вторичной диссоциации, так как для осуществления обмена достаточно обратимого отщепления одного координированного иона (при функциональной равноценности всех координированных групп).

Под ассоциативным механизмом, соответственно, следует понимать промежуточное присоединение дополнительного (пятого или седьмого) адденда с образованием неустойчивого продукта, вновь распадающегося на исходный продукт и адденд X^- в соответствии с уравнением

$$[PtX_4]^{2-} + X^{-} \rightleftarrows [PtX_5]^{3-}.$$

Кроме того, применительно к производным четырехвалентной платины[2] нужно иметь в виду также окислительно-восстановительный механизм по схемам

$$[PtX_6]^{2-} \rightleftarrows [PtX_4]^{2-} + X_2;$$

$$X_2 + X' \rightleftarrows X'_3.$$

---

[1] Наши данные указывают и на то, что скорость обменных реакций не определяется однозначно электронной структурой атома комплексообразователя. Влияние природы аддендов может быть весьма большим. Ср. обзор Г. Таубе. Chem. Rev., **50**, 69 (1952).

[2] Такой механизм принципиально мыслим и для соединений Pt^{II}.

Рассмотрим, какие имеются данные в пользу принятия какого-либо из указанных механизмов.

Что касается ионизационного механизма, то «в чистом виде» он должен быть относительно редким применительно к типичным комплексам. Равновесие вторичной диссоциации комплексов рассматриваемого типа в большинстве случаев устанавливается во времени. Ступенчатая вторичная диссоциация комплексов неизбежно должна быть сопряжена с координацией молекул растворителя (в данном случае воды). При этом еще имеет место осложнение за счет практически моментально устанавливающегося кислотно-основного равновесия. При вторичной диссоциации происходят процессы типа

$$[PtX_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [PtX_3H_2O]^- + X^-$$

и

$$[PtX_3H_2O]^- \rightleftarrows [PtX_3OH]^{2-} + H^+.$$

Суммарно имеем

$$[PtX_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [PtX_3OH]^{2-} + H^+ + X^-.$$

Константа соответствующего равновесия будет иметь вид

$$K = \frac{[PtX_3OH^{2-}][H^+][X^-]}{[PtX_4^{2-}]}.$$

Как скорость установления равновесия, так и его положение должны (при данном центральном ионе) сильно зависеть от свойств группы X^-.

Положение установившегося равновесия будет зависеть от величины тенденции группы X^- к комплексообразованию с данным центральным ионом.

Скорость установления равновесия будет при прочих равных условиях в большой степени зависеть от трансвлияния группы X^- (имеются в виду комплексы с одинаковыми аддендами).

При варьировании центральных атомов роль фактора трансвлияния, естественно, будет меняться.

С рассматриваемой точки зрения ионизационный механизм сводится к процессу установления сольватационного равновесия, и скорость обмена в основном должна регулироваться скоростью установления этого равновесия.

Медленность установления равновесий в водном растворе хлороплатинита калия прекрасно иллюстрируется данными работы И. К. Пшеницына и С. И. Гинзбург [15]. Согласно данным этих авторов, в водном растворе $K_2[PtCl_4]$ при $C = 2 \cdot 10^{-3}$ через 2—3 мин. после приготовления pH = 5,17. Тем самым, $[H^+] = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$. При стоянии pH раствора постепенно спадает, обнаруживая явление «медленного гидролиза». Происходящие в растворе первичные процессы могут быть выражены уравнениями

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightarrow [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$$

$$[PtCl_3H_2O]^- \rightarrow [PtCl_3OH]^{2-} + H^+.$$

Через 3 мин. после растворения $[H^+] = [PtCl_3OH]^{2-} = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$. Эта величина составляет 0,34% от концентрации растворенного комплекса.

В то же время это минимально возможное значение концентрации свободного иона хлора (при допущении полной диссоциации $[PtCl_3H_2O]^-$ по уравнению

$$[PtCl_3H_2O]^- \rightleftarrows [PtCl_3OH]^{2-} + H^+.$$

Максимально возможное значение концентрации свободного иона хлора в указанный момент времени составляет $2 \cdot 10^{-3}$ (полная гидратация всех ионов $[PtCl_4]^{2-}$ по схеме $[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightarrow [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$).

Истинное значение концентрации свободных ионов хлора лежит в пределах $2 \cdot 10^{-3} - 6{,}8 \cdot 10^{-6}$ (если пренебречь дальнейшей гидратацией иона $[PtCl_3H_2O]^-$).

Так как нет оснований принимать полную диссоциацию воды в составе иона $[PtCl_3H_2O]^-$ и так как $[Cl^-] = [PtCl_3H_2O]^- + [PtCl_3OH]^{2-}$, то концентрация иона $[PtCl_3H_2O]^-$ не должна сильно отличаться от концентрации свободного иона хлора.

Если учесть, что при проведении реакции изотопного обмена в раствор добавляется количество NH_4Cl, соответствующее стехиометрическому соотношению $K_2[PtCl_4] + 4NH_4Cl$, то можно не сомневаться, что концентрации как $[Cl^-]$, так и $[PtCl_3H_2O]^-$ достаточно для обеспечения быстрого обмена.

Однако мы знаем, что ион хлора медленно замещает молекулы H_2O и с трудом замещает координированные при Pt^{II} ионы гидроксила. Эта трудность еще в большей степени характерна для производных Pt^{IV}. Медленность внедрения иона хлора в $\begin{bmatrix} NH_3 & & OH \\ & Pt & \\ HO & & NH_3 \end{bmatrix}$ и положение равновесия в этой системе были еще в 1935 г. найдены одним из авторов в совместной работе с Д. И. Рябчиковым [16]. Там же было показано характерное отличие ионов брома, родана и иода в указанном отношении. Медленность реагирования иона хлора связана как с относительно малой величиной тенденции к комплексообразованию с платиной, так и с малой величиной трансвлияния хлора на хлор.

У групп, характеризующихся еще меньшей величиной трансвлияния, например у молекул аммиака, наблюдается еще меньшая подвижность, которая обеспечивает практическую непревращаемость друг в друга изомеров состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

При переходе от хлора к группам, обладающим как большей тенденцией к комплексообразованию, так и бо́льшим трансвлиянием, скорость установления равновесия, отвечающего вторичной диссоциации комплекса, увеличивается. В пределе мы здесь имеем приближение к истинному ионизационному механизму. Существенную роль играет и то, что степень диссоциации координированной молекулы воды уменьшается с ростом трансвлияния противолежащего радикала.

Приведенные факты и соображения говорят за то, что принятие обмена через посредство промежуточно образующихся акво-ионов находится в качественном согласии с данными опыта [1]. Но возможны и другие механизмы.

Так, мы знаем, что в водных растворах ионы гидратированы. Плоско-конфигурированные ионы со связями dsp^2 располагают свободной p-ячейкой, которая может быть занята молекулой воды с промежуточным образованием $[PtX_4H_2O]^{2-}$. Этот промежуточный комплекс может

[1] Во время подготовки этой статьи к печати были получены прямые экспериментальные доказательства того, что обмен в ионе $[PtBr_4]^{2-}$ идет через посредство акво-ионов. *Примеч. при корректуре.*

распадаться как на $[PtX_4]^{2-}$ и H_2O (преобладающий тип распада), так и на $[PtX_3H_2O]^- + X^-$ (в какой-то доле). Кажется логичным, что подобный промежуточный комплекс должен играть существенную роль в образовании акво-иона. Допуская занятие свободной *p*-ячейки молекулой воды, мы принципиально должны допустить и возможность ее занятия ионами Cl^-, Br^-, J^-, CN^-. Правда, ионы эти отталкиваются одноименно заряженными ионами $[PtX_4]^{2-}$, но зато тенденция их к комплексообразованию с платиной больше, чем у воды. А чем больше эта тенденция, тем больше и вероятность образования промежуточного комплекса. Так мы приходим к ассоциативному механизму обмена.

Естественно, что ионы $[PtJ_5]^{3-}$ или $[Pt(CN)_5]^{3-}$ должны получаться легче, чем ионы $[PtCl_5]^-$.

Возможность допущения ассоциативного механизма обмена для плоских ионов подкрепляется имеющимися литературными данными относительно способности иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ присоединять дополнительные ионы CN^- (процесс сопровождается изменением окраски раствора). Если сочетать идею ассоциативного механизма, высказывавшуюся еще Вернером, с теорией трансвлияния Черняева и, следовательно, принять, что из промежуточного комплекса будет удаляться та группа, которая находится против наиболее сильно трансвлияющего адденда первоначальной координационной сферы, то механизм этот может быть удовлетворительно согласован с большинством известных фактов химии платины.

Все же с точки зрения ассоциативного механизма труднее понять медленность обмена в хлорокомплексах платины и труднее себе представить взаимодействие одноименно заряженных комплексных ионов типа $[Pt(CN)_4]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$ (реакция Везэ).

Быстрое и гладкое протекание таких превращений, как $K_2[PtX_4] + K_2[PtJ_4] \rightleftarrows 2K_2[PtX_2J_2]$, легче понять с учетом явлений вторичной диссоциации комплексных ионов.

Весьма вероятно, что отнюдь не все реакции обмена в комплексах протекают по одному и тому же механизму. Принятие ассоциативного механизма наталкивается на некоторые затруднения в случае комплексов с координационным числом 6 или тетраэдрически построенных соединений с координационным числом 4. В указанных случаях присоединение дополнительного адденда должно быть связано с перестройкой внутренней сферы. Если воспользоваться представлениями об ячейках, то мы придем к тем же выводам. Ячейки, которые при этом могут быть использованы для дополнительного адденда, лежат на более высоких энергетических уровнях, нежели в случае плоских ионов с dsp^2-связями. Так, например, в комплексах четырехвалентной платины 6 аддендов присоединены за счет $5d^2\,6s\,6p^3$-связей. Присоединение дополнительного адденда может произойти лишь за счет $6d$-, $5f$- или $7s$-ячейки. Это, конечно, принципиально возможно, но представляется менее вероятным, чем промежуточное образование dsp^3-связи, принимая еще во внимание необходимость перестройки октаэдра. Примерно те же соображения можно повторить и применительно к тетраэдрически построенным ионам с sp^3-гибридизацией[1].

Вероятность ассоциативного механизма (как и вообще вероятность обмена) при прочих равных условиях уменьшается с увеличением взаимного отталкивания взаимодействующих частиц.

Так, иону CN^- гораздо труднее подойти к ионам $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(CN)_6^{3-}$,

[1] Правда, не следует упускать из вида обнаруженные Виллисом и Меллором [17] сравнительно легко идущие в растворе соединений никеля взаимные превращения различных пространственных конфигураций.

$Fe(CN)_6^{4-}$, $Mo(CN)_8^{4-}$, нежели к ионам типа $Pt(CN)_4^{2-}$, $Pd(CN)_4^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$. Величина отталкивания в сочетании с относительно малой величиной трансвлияния, повидимому, может служить объяснением отличия в поведении $Fe(CN)_6^{4-}$ по сравнению с $Pt(CN)_4^{2-}$.

В нашей лаборатории продолжаются опыты по обоснованию механизма изотопного обмена и реакцией замещения применительно к разным типам комплексов.

Резюмируя сказанное, можно прийти к следующим выводам:

1) скорости изотопного обмена в комплексных ионах должны благоприятствовать факторы, способствующие установлению равновесия диссоциации комплексного иона;

2) скорости изотопного обмена в комплексных ионах должны благоприятствовать факторы, уменьшающие взаимное отталкивание частиц, контакт которых необходим для осуществления обмена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усп. химии, **16**, 495 (1947).
2. F. Hein. Chemische Koordinationslehre. Leipzig, 1950, стр. 494.
3. A. K. Saz, R. B. Slie. J. Am. Chem. Soc., **75**, 4626 (1953).
4. A. Albert. Nature, **172**, 201 (1953).
5. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1952, стр. 359; см. также J. Am. Chem. Soc., **75**, 4153 (1953).
6. F. Hein, W. Retter. Ber., **61**, 1790 (1928); F. Hein, H. Schwedler, Ber., **68**, 682 (1935).
7. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений, изд. 2. Л., Госхимиздат, 1951, стр. 316.
8. А. Д. Троицкая, Т. Б. Ицкович. Тезисы докладов на VI совещании по химии комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 54.
9. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, вып. 4, 213 (1926); там же, вып. 5, 118 (1927); Труды юбил. Мендел. съезда, 1936, 455; Доклады на совещании по закономерности трансвлияния. М., март 1952 г.
10. А. А. Гринберг. Дополнительные статьи к русскому переводу книги А. Вернера «Новые воззрения в области неорганической химии», Л., 1936, стр. 382 и 447; Введение в химию комплексных соединений, изд. 2, 1951, Л., Госхимиздат; Доклады на Совещании по закономерности трансвлияния, М., Изд-во АН СССР, 1952.
11. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов. ДАН СССР, **23**, 918 (1939); **31**, 453 (1941); см. также Усп. химии, **9**, 771 (1940) и работу А. Е. Полесицкого. ДАН СССР, **24**, 540 (1939).
12. А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская. Журн. прикл. химии, **24**, 893 (1951).
13. A. Adamson, J. Welker, M. Volpe. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4030 (1950); **73**, 4786 (1951).
14. А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 202.
15. Н. К. Пшеницын, С. И. Гинзбург. Изв. Сектора платины и др. благор. металлов, вып. 24, 100 (1949).
16. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков. Acta Physicochim. URSS, **3**, 556 (1935).
17. G. J. B. Willis, D. P. Mellor. J. Am. Chem. Soc., **69**, 1237 (1947); J. Lifschitz, J. G. Bos, K. M. Dijkema. Z. anorg. Chem., **242**, 97 (1939).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и М. И. КАБАЧНИК

ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ТАУТОМЕРИЯ

Согласно общепринятому представлению, способность многих органических веществ к образованию двух (или нескольких) рядов производных, соответствующих по строению двум (или нескольким) изомерным формам вещества, — назовем ее двойственной реакционной способностью, — является специфической особенностью таутомерных веществ. Мы впоследствии покажем, что такое определение двойственной реакционной способности имеет частный характер, хотя и охватывает наиболее важные с точки зрения учения о таутомерии случаи, и соответственно расширим это определение (стр. 671): сначала же рассмотрим взаимные отношения двойственной реакционной способности и равновесной изомерии.

Как известно, исторически само понятие таутомерии, или равновесной изомерии, сложилось в результате изучения двойственной реакционной способности таких веществ, как октилены в среде серной кислоты, синильная кислота, ацетоуксусный эфир, изатин, хинонооксимы и т. п.

А. М. Бутлеров [1], изучая действие серной кислоты на третичный бутиловый спирт, установил, что полученный октилен способен вступать в химические реакции в соответствии с двумя различными структурными формулами. Подробное изучение показало, что это свойство связано с присутствием двух изомерных октиленов и что между обоими октиленами и соответствующими им по строению спиртами существуют обратимые взаимные превращения, приводящие к образованию равновесной смеси изомерных веществ.

Обобщая сделанные наблюдения, Бутлеров писал: «В некоторых случаях можно встретить и такие тела, масса которых постоянно заключает в заметном количестве изомерные частицы различного химического строения, — частицы, постоянно «соперничествующие» между собою, перегруппировывающиеся взаимно из одного строения в другое... и, при склонности частиц к перегруппировке, вся эта масса, понятно, будет подвергаться реакциям, свойственным одному строению, или реакциям, свойственным другому строению, смотря по натуре реагента, влиянию которого подвергается, — смотря, так сказать, по направлению действия этой реакции. Подобной частицей двойственного строения[1] будут, например, повидимому, циановая кислота, синильная кислота и т. п.».

---

[1] Выражение Бутлерова «двойственное строение», как видно из смысла приведенных слов и всего духа бутлеровской теории химического строения, надо понимать как два разных строения, присущих каждое соответствующему изомеру, присутствующему в равновесной смеси.

Таким образом, по Бутлерову, существует явление равновесной изомерии, следствием которого является способность равновесной смеси изомеров подвергаться реакциям, свойственным строению обоих изомеров, т. е. двойственная реакционная способность. Это положение бесспорно. Можно без труда привести многочисленные примеры того, как наличие равновесной изомерии порождает двойственную реакционную способность. Вспомним реакционную способность ацетоуксусного эфира и других кетоэнолов, алифатических нитросоединений и многих других классов таутомерных веществ. В соответствии с пониманием Бутлерова само понятие таутомерии, появившееся позднее, правильно определить как равновесную изомерию.

Однако вполне законна постановка вопроса о том, имеет ли приведенное положение обратную силу, т. е. всегда ли двойственная реакционная способность является следствием равновесной изомерии и, соответственно, можно ли, наблюдая двойственную реакционную способность, делать однозначный вывод о наличии равновесной изомерии — таутомерии. Органическая химия конца XIX — начала XX века давала на этот вопрос положительный ответ.

В свое время Лаар [2] назвал таутомерией явление, при котором вещество реагирует согласно не одной, а двум возможным формулам строения, т. е. явление двойственной реакционной способности. Он, как известно, видел причину этого явления не в равновесной изомерии, но в особом состоянии осцилляции атомов таутомерного вещества.

Позже, когда благодаря работам Кляйзена [3] и Вислиценуса [4] теория Лаара была опровергнута, и восторжествовало представление о таутомерии, как равновесной изомерии, способность вещества к двойственному реагированию была принята в качестве основного признака наличия таутомерных отношений. Известная формулировка К. Мейера [5] гласит: «Вещества таутомерны, если они образуют две серии производных, которые выводятся из двух изомерных формул: эти формулы отличаются одна от другой положением атома водорода и — одной или более двойных связей».

Происхождение такого взгляда становится понятным, если учесть, что большое число таутомерных (по Кнорру [6], «аллелотропных») смесей веществ удалось разделить на индивидуальные изомерные («десмотропные») формы: ацетилдибензоилметан, формилфенилуксусный эфир, мезитилоксидшавелевый эфир, диацетилянтарный эфир, бензоилкамфору, фенилнитрометан, ацетоуксусный эфир, ацетилацетон и другие. Для множества кетоэнолов, хотя и не удалось выделить десмотропные формы в чистом виде, но оказалось возможным доказать их присутствие в растворах или расплавах аналитическими или физико-химическими методами. Все эти вещества обладают и двойственной реакционной способностью.

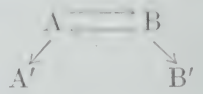
Сделанный отсюда вывод заключался в законном, казалось, допущении, что и во всех других случаях двойственного реагирования причина его заключается в наличии в растворе или расплаве смеси таутомерных форм, каждая из которых образует свой ряд производных. Если же присутствие этих форм не удается доказать их выделением в чистом виде или каким-либо другим методом, то виною этого является либо слишком большая скорость их взаимного превращения, либо то, что положение равновесия слишком сильно смещено в сторону одной из форм (так называемая псевдомерия), либо, наконец, то, что примененные средства исследования оказались недостаточно совершенными. Двойственное реагирование было принято в качестве необходимого и достаточного признака таутомерии, а в дальнейшем даже само понятие таутомерии стали

относить не столько к равновесной изомерии, сколько к двойственной реакционной способности.

Для иллюстрации этого положения можно процитировать слова известного знатока химической литературы П. П. Шорыгина. Во втором издании своей книги «Успехи органической химии», относящемся к 1932 г., он писал: «Современное же определение таутомерии таково: это явление, состоящее в том, что органическое соединение дает 2 ряда производных, соответствующих 2 основным структурным формулам, которые отличаются друг от друга большей частью положением одного (или нескольких) атома водорода и присутствием или отсутствием одной (или нескольких) двойной связи, само же соединение в свободном состоянии не удается разделить на изомерные формы, и мы заключаем о присутствии 2 форм лишь по реакциям» [7].

Представление о полном соответствии таутомерии и двойственного реагирования положено также в основу изложения в известной книге Бекера «Таутомерия» [17].

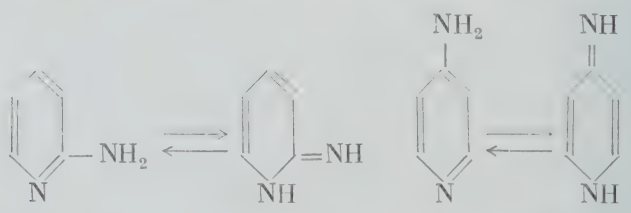
Наконец, последний логический шаг в отождествлении двойственного реагирования и таутомерии заключался в априорном признании того, что во всех случаях, когда образуются два ряда производных, все производные, обладающие строением одной из возможных таутомерных форм, образуются именно из этой формы, а все производные, обладающие строением второй возможной таутомерной формы, образуются из этой второй формы. Схематически это можно изобразить так:



(Схема I)

Если мы откроем один из лучших учебников органической химии — книгу Чичибабина — или известную книгу Гюккеля, то найдем там утверждение, что все кетонные производные ацетоуксусного эфира образуются из его кетонной формы, а все энольные — из энольной формы. Это положение нигде не доказывается, но рассматривается как само собой разумеющееся.

Руководствуясь изложенными представлениями, химики-органики провели много ценных исследований и, в частности, открыли многие новые виды таутомерии. В качестве примера можно привести открытие Чичибабиным в 20-е годы таутомерии α- и γ-аминопиридинов [8]:



Однако, наряду с успешными результатами, достигнутыми на основании применения приведенных положений, во многих случаях они приводили к противоречию с фактами. Тогда, ради сохранения их, строились более или менее правдоподобные предположения о механизме реакций, которые неизменно включали произвольные допущения. Приведем несколько примеров.

Начнем с понятия о псевдомерии. Оно было введено в науку в наиболее четкой форме в конце прошлого века Кнорром [9] и было призвано объяснить двойственное реагирование веществ, для которых никаким способом не удавалось констатировать наличие таутомерного равновесия. Предложенное объяснение заключалось в признании существования предельно смещенного таутомерного равновесия, когда концентрация одной из изомерных форм «неизмеримо» («исчезающе») мала, но эта изомерная молекулярная форма отличается необыкновенно высокой реакционной способностью. При быстро устанавливающемся равновесии это приводит к тому, что вещество проявляет двойственную реакционную способность. Наиболее последовательно эту точку зрения развили в 20-е годы Ингольд и Торп [10]. В настоящее время ее разделяет Гюккель [11]. Им высказывается мнение, что положение равновесия $A \rightleftarrows B$ может быть «каким угодно», и все же можно трактовать превращение A в B′ в духе псевдомерного перехода

$$A \rightleftarrows B \longrightarrow B'$$

стоит только допустить достаточно большие скорости превращений.

В представлении о псевдомерии, на критике которого мы остановимся ниже, заключена, по существу, ненаучная тенденция объяснения механизма реакций на основании допущения существования принципиально недоказуемых стадий, ибо на таком основании легко может быть построено неверное объяснение, наиболее веским доводом в пользу которого является постулируемая в этом объяснении невозможность доказательства.

Другой пример. Известно, что щелочные соли кетоэнолов существуют в виде солей энольных форм. Не известно ни одного примера структурной изомерии солей кетоэнолов, зависящего от различного положения атома металла. Также не известно ни одного натриевого или калиевого производного кетонной формы кетоэнола. Вместе с тем во всех реакциях алкилирования щелочных (и других) солей кетоэнолов образуются С-производные, т. е. производные кетонной формы вещества

$$\begin{array}{l} -C-O-Na \\ \quad\| \\ -C \\ \quad| \end{array} \xrightarrow{RJ} \begin{array}{l} -C=O \\ \quad| \\ -CR \\ \quad| \end{array} + NaJ$$

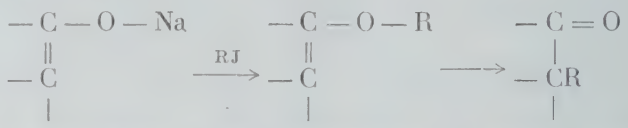
Лишь немногие реакции ацилирования (например, хлоругольным эфиром) приводят к О-замещению

$$\begin{array}{l} -C-O-Na \\ \quad\| \\ -C \\ \quad| \end{array} \xrightarrow{ClCOOC_2H_5} \begin{array}{l} -C-O-COOC_2H_5 \\ \quad\| \\ -C \\ \quad| \end{array} + NaCl$$

Следовательно, налицо двойственная реакционная способность, которую трудно объяснить на основании положения о том, что кетонные производные образуются из кетонных форм, а энольные производные — из энольных форм.

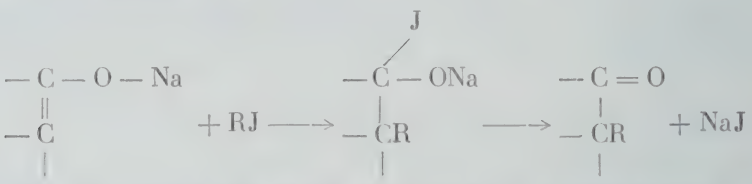
Для сохранения этого положения в разное время делались разнообразные произвольные допущения о механизме реакции. Предположение Кляйзена

[12] основывалось на допущении первоначального О-замещения с последующей перегруппировкой



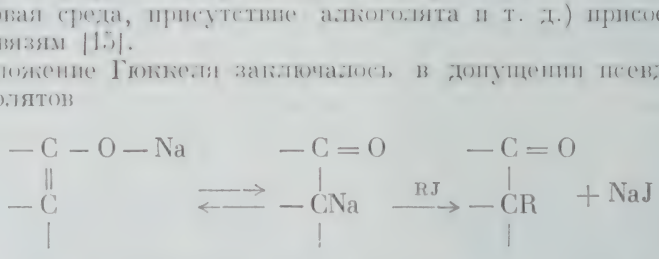
Однако это предположение было опровергнуто неспособностью простых эфиров энолов к такой перегруппировке [13].

Предположение Михаэля [14] заключалось в допущении первоначального присоединения галоидного алкила к кратной связи энолята с последующим отщеплением NaJ



Однако это предположение было опровергнуто неспособностью галоидных алкилов в условиях реакции алкилирования кетоэнолов (эфирная или спиртовая среда, присутствие алкоголята и т. д.) присоединяться к кратным связям [15].

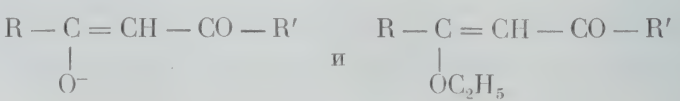
Предположение Гюккеля заключалось в допущении псевдомерии щелочных энолятов



Однако и это предположение не обосновано: оно включает допущение существования металлоорганических производных кетонных форм, единственным доказательством в пользу которого служит явление С-алкилирования, которое оно призвано объяснить. Следовательно, налицо порочный круг.

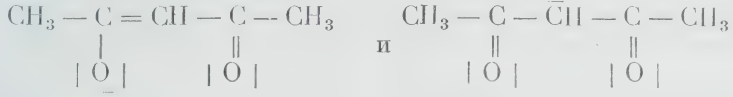
Некоторым выходом из создавшегося положения казалось развитое Арндтом и Эйстертом [16] и принятое Беккером [17] представление об ионном реагировании солей таутомерных веществ. Согласно этому представлению, в реакцию алкилирования или ацилирования вступает не недиссоциированная соль кетоэнола, но его анион, заряд которого распределен между атомами кислорода и углерода (мезомерный ион). Соответственно этому электрофильные реагенты могут атаковать не только атом кислорода, но и атом углерода, и, смотря по природе реагента и условиям реакции, могут образоваться и С- и О-производные.

Однако этому предположению противоречит тот факт, что анионы β-дикарбонильных соединений имеют определенно энолятное строение. Спектральные свойства этих анионов характеризуются большим сходством с соответствующими О-алкильными производными энолов.



Их способность к быстрому присоединению брома, к образованию внутрикомплексных солей и другие свойства характеризуют их как анионы, обладающие кратной углерод-углеродной связью и ионным зарядом на кислороде. Если же некоторая (небольшая) повышенная электронная плотность и имеется на атоме углерода, то все же необходимо допустить, что в процессе С-алкилирования имеет место изменение энолятного строения на кетонное (см. стр. 690).

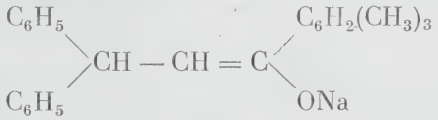
Хенека [18] излагает точку зрения Арндта иначе. Аниону кетоэнола он придает способность вступать в химические реакции в двух возможных «предельных» формах



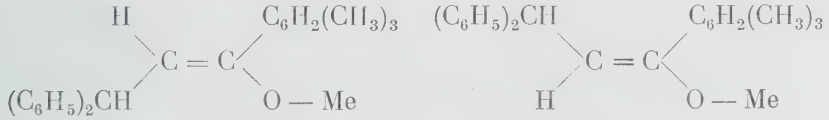
В зависимости от природы действующего реагента и условий среды реакции анион реагирует то в одной из своих предельных форм, то в другой, обусловливая этим двойственную реакционную способность. Здесь, следовательно, по существу, допускается возможность электронной таутомерии — гипотеза, не имеющая экспериментальных оснований и противоречащая современным представлениям о химическом строении.

Таким образом, в рамках общепризнанного положения о том, что каждая таутомерная форма образует производные, соответствующие ей по строению, и, следовательно, более общего положения о полном совпадении явлений двойственного реагирования и таутомерии, невозможно найти свободное от противоречий объяснение многочисленным фактам двойственного реагирования.

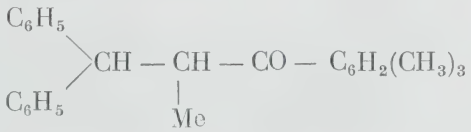
Поэтому совершенно справедлива постановка вопроса о границах применимости этих положений. Первый бесспорный случай нарушения их был тщательно изучен А. Н. Несмеяновым, В. А. Сазоновой, Е. Б. Ландор и Е. И. Васильевой [19]. Они изучили двойственную реакционную способность щелочных (литиевых и натриевых) и магниевых энолятов дифенилпропиомезитилена



Эти вещества получены каждое в двух стереоизомерных (цис- и транс-) формах (обозначим их № 1 и № 2)



В определенных изученных условиях стереоизомеры не способны превращаться друг в друга, и, следовательно, отсутствует необходимая ступень их взаимного превращения — кетонная форма



Таким образом, для этих металлических энолятов доказывается отсутствие таутомерных отношений в духе кетоэнольной таутомерии энолятов ацетоуксусного эфира, предполагаемой Гюккелем

$$CH_3-\underset{\underset{O-Na}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{Na}{|}}{CH}-COOC_2H_5$$

Однако для каждого стереоизомерного ряда энолятов характерна двойственная реакционная способность натриевых производных кетоэнолов: они способны в соответствующих условиях образовывать при алкилировании и ацилировании и С- и О-производные, например:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\underset{CH_2OCH_3}{|}}{CH}-CO-C_6H_2(CH_3)_3 \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH-CH=\underset{\underset{OCH_2OCH_3}{|}}{C}-C_6H_2(CH_3)_3$$

При этом О-производные образуются в двух стереоизомерных формах, соответствующих по пространственной конфигурации исходным энолятам. Так, при бензоилировании энолята № 1 образуется одно бензоильное производное, а из энолята № 2 — другое стереоизомерное бензоильное производное. Оба стереоизомера получаются без примеси другого. Оба бензоильных производных при омылении образуют, естественно, исходный дифенилпропиомезитилен. Кетонные производные образуются всегда в одной форме, вне зависимости от того, какой стереоизомер энолята брался в реакцию.

Работы Несмеянова с сотрудниками показывают, что для проявления двойственной реакционной способности (способность указанных энолятов к образованию С- и О-производных) нет необходимости в наличии равновесной изомерии. Двойственная реакционная способность в приведенных и многих других случаях имеет иную причину. По А. Н. Несмеянову [20], она появляется вследствие наличия в молекулах сопряженной системы связей (кратных или простых); в рассматриваемом случае

$$-\overset{4}{\underset{|}{C}}=\overset{3}{\underset{|}{C}}-\overset{2}{O}-\overset{1}{Me}$$

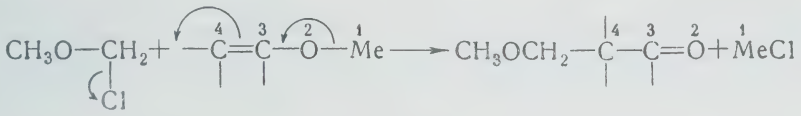
Наличие сопряжения связей придает способность к двойственному реагированию по связям 1—2 или 1—4

$$-\overset{4}{\underset{|}{C}}=\overset{3}{\underset{|}{C}}-\overset{2}{O}-\overset{1}{Me}+ClCH_2OCH_3 \xrightarrow{1-2} -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\overset{2}{O}-CH_2OCH_3+\overset{1}{Me}Cl$$

$$-\overset{4}{\underset{|}{C}}=\overset{3}{\underset{|}{C}}-\overset{2}{O}-\overset{1}{Me}+ClCH_2OCH_3 \xrightarrow{1-4} -\overset{4}{\underset{|}{C}}(CH_2OCH_3)-\overset{3}{C}=\overset{2}{O}+\overset{1}{Me}Cl$$

В первом случае реакция замещения протекает у того атома в молекуле, от которого отходит старый заместитель (атом металла). Во втором случае новый заместитель вступает не к тому атому молекулы, от которого отходит старый заместитель, но к атому углерода, находящемуся на другом конце сопряженной системы. Течение реакции в этом втором

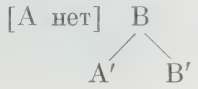
случае А. Н. Несмеянов обозначил как происходящее с перенесением реакционного центра



Ацил- или алкилкатион (новый заместитель) атакует атом углерода 4, которому в момент реакции передается необходимая для новой связи электронная пара, освобождающаяся при разрыве связи О — металл. Действие сопряженной системы состоит, таким образом, в легко вызываемом координированном электромерном сдвиге двух электронных пар 1—2- и 3—4-связей. Если даже допустить наличие некоторого дробного заряда на атоме углерода системы вне реакции (он может быть только незначительным), дело не меняется, поскольку и в этом случае в момент реакции необходимо совершается (см. стр. 690—691) перенесение (перераспределение) электронной плотности.

Принципиальное значение изложенного выше исследования заключается, во-первых, в том, что найдено экспериментальное доказательство возможности образования двух рядов производных **без равновесной изомерии**. Оба ряда производных (кетонные и энольные) возникают здесь из энольных форм.

Во-вторых, значение этой работы заключается в том, что на примере металлического производного типичной кетоэнольной системы найден точно доказанный случай несоблюдения правила: кетонные производные — из кетонных форм, а энольные производные — из энольных форм. В рассмотренных примерах и кетонные и энольные производные образуются из энольных форм. Общая схема подобного рода двойственного реагирования напишется так (А — кетон, В — энол):



(Схема IIа)

Другим примером наличия двойственной реакционной способности, при отсутствии таутомерного равновесия, является реакционная способность ртутноорганических производных альдегидов и кетонов типа

$$ClHgCH_2CHO \quad \text{и} \quad ClHgCH_2COCH_3,$$

изученных А. Н. Несмеяновым, И. Ф. Луценко, Э. Г. Переваловой, З. М. Тумановой, Н. Н. Верещагиной [21]. Эти вещества, несомненно, обладают кетонным (альдегидным) строением. Так, при восстановлении они образуют соответствующие меркурированные спирты, например:

$$ClHgCH_2CH_2OH$$

Атом ртути в них связан неионной металлоуглеродной связью. Отсутствие таутомерии

$$ClHgCH_2COCH_3 \rightleftharpoons CH_2 = \underset{\underset{OHgCl}{|}}{C} - CH_3$$

доказывается устойчивостью соответствующих кетонных производных к холодному раствору перманганата (следовательно, отсутствует непредельный энолят ртути, который непременно окислялся бы перманганатом)

Вместе с тем эти вещества обладают специфичной для кетоэнолов двойственной реакционной способностью. В то время как при реакции с бромом атом ртути замещается на бром с образованием С-производного,

$$ClHgCH_2CHO + Br_2 \longrightarrow HgClBr + BrCH_2CHO,$$

с широким рядом галоидных ацилов эти вещества образуют О-производные (виниловые эфиры)

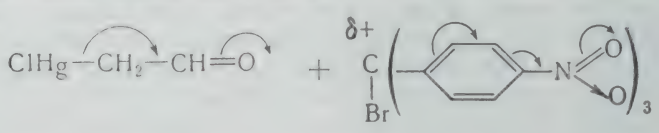
$$ClHgCH_2CHO + RCOCl \longrightarrow CH_2 = CH - OCOR + HgCl_2.$$

Интересно их отношение к трифенилгалоидметанам, реакция с которыми может протекать с образованием и С-производных и О-производных, в зависимости от природы галоидного соединения

$$ClHgCH_2CHO \xrightarrow{(C_6H_5)_3CCl} (C_6H_5)_3C - CH_2CHO + HgCl_2$$

$$ClHgCH_2CHO \xrightarrow{(p\text{-}NO_2C_6H_4)_3CBr} CH_2 = CH - O - C(C_6H_4NO_2)_3 + HgClBr.$$

Так как атом ртути в этих веществах соединен с углеродом, то необходимо признать, что при образовании О-производных реакция протекает в приведенных примерах с перенесением реакционного центра



и причиной двойственного реагирования является не таутомерное равновесие, но наличие сопряжения связей 1—2 и 3—4

$$\overset{1}{ClHg} - \overset{2}{C} - \overset{3}{C} = \overset{4}{O}$$

Этот случай отличается от предыдущего тем, что здесь и кетонные, и энольные производные возникают из кетонных форм по схеме

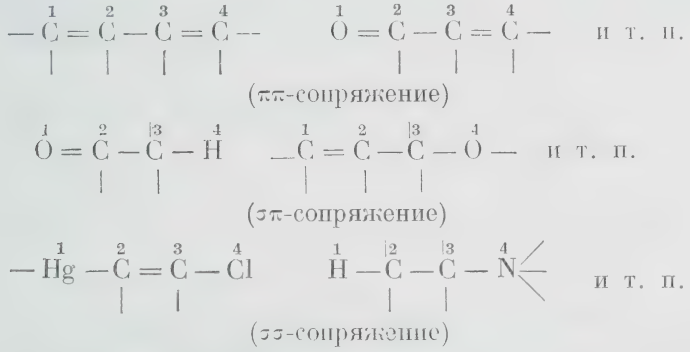
$$\begin{array}{ccc} & A\ [B\ \text{нет}] & \\ \swarrow & & \searrow \\ A' & & B' \end{array} \qquad \text{(Схема IIб)}$$

Итак, наличие таутомерного равновесия не есть непременное условие появления двойственной реакционной способности. Явление двойственного реагирования шире и распространенней, чем таутомерное равновесие. Во многих случаях его связывали с таутомерией — действительной или мнимой. Однако в значительно большем числе случаев двойственная реакционная способность наблюдается на объектах, которых невозможно заподозрить в равновесной изомерии. Как следует из данных, суммированных в настоящей работе, двойственная реакционная способность является общим свойством молекул с сопряженными связями. Поскольку наиболее важные и распространенные виды таутомерии относятся к веществам, молекулы которых содержат систему сопряженных связей, по-

стольку их двойственная реакционная способность является частным случаем и связана с этой особенностью их строения. Рассмотрим этот круг вопросов более подробно.

Системы атомов (1—2—3—4. . .) с сопряженными связями в молекуле отличаются способностью реагировать с атакующим реагентом XY (а также с ионами или радикалами X и Y) таким образом, что присоединение частицы X к 1-му атому системы вызывает разрыв связи не только 1—2, но и 3—4 и установление новой π-связи 2—3. Часто, но не обязательно, при этом частица Y присоединяется к 4-му атому.

Таковы системы



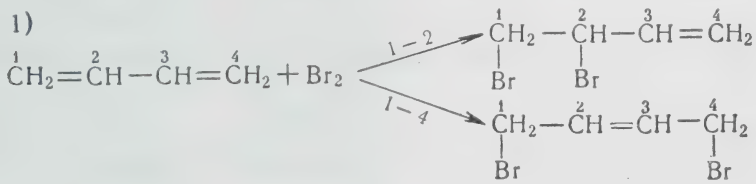
(ππ-сопряжение)

(σπ-сопряжение)

(σσ-сопряжение)

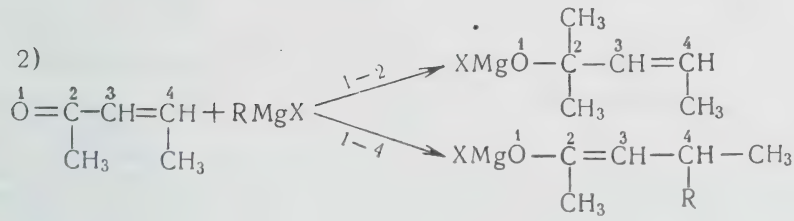
Реакционная способность систем такого рода характеризуется протеканием реакций не только по типу 1—2, но и 1—4, например[1]:

1)



[22]

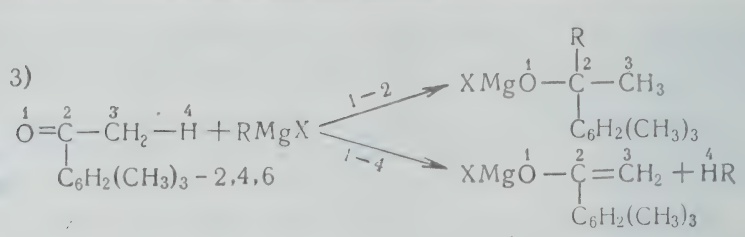
2)



[23]

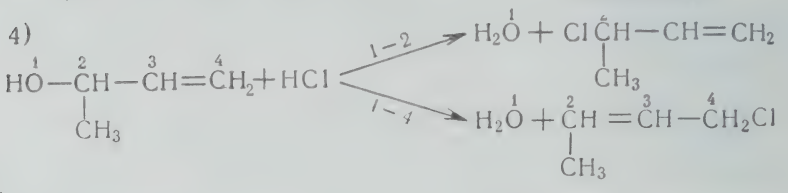
[1] В настоящей работе мы рассматриваем лишь гетеролитические реакции сопряженных систем. При гомолитических реакциях последних, которые также возможны по типу 1—2 и 1—4, процесс вызывается реагентом радикального типа, и разрыв и образование новых связей совершаются не гетеролитически, как во всех приведенных здесь примерах, а гомолитически (см. статью А.Н. Несмеянова в Ученых записках МГУ за 1950 г. [20] и книгу Бекера Гиперконьюгация, 1952 [28]). Поскольку подавляющая часть обычных явлений таутомерии и явлений, принимаемых за таутомерию (перенос реакционного центра), совершаются как реакции гетеролитические, мы в настоящей работе сосредоточили внимание именно на них. То, что при гомолитических реакциях может проявляться не только π-, но и σ-сопряжение, показывают специфичность аллильного бромирования (например, бромсукцинимидом) и окисления, а также недавно изученная А. Н. Несмеяновым, Р. Х. Фрейдлиной и Л. И. Захар-

3)



[24]

4)

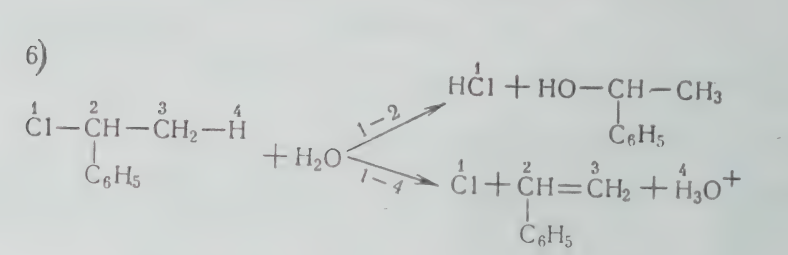


[25]

5)

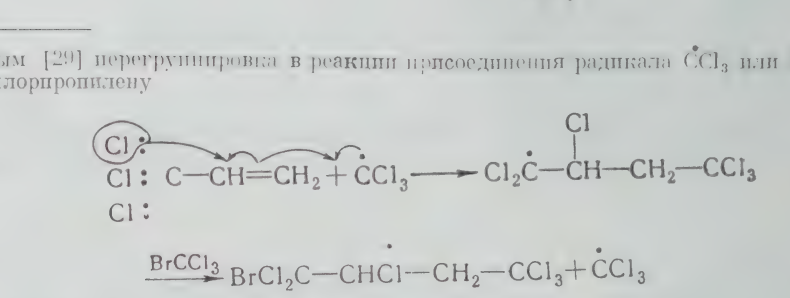
[26]

6)



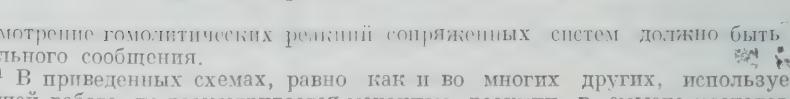
[27]

киным [29] перегруппировка в реакции присоединения радикала $\dot{C}Cl_3$ или атома $\dot{B}r$ к трихлорпропилену

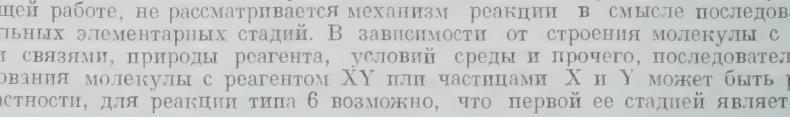


Рассмотрение гомолитических реакций сопряженных систем должно быть предметом отдельного сообщения.

[1] В приведенных схемах, равно как и во многих других, используемых в настоящей работе, не рассматривается механизм реакции в смысле последовательности отдельных элементарных стадий. В зависимости от строения молекулы с сопряженными связями, природы реагента, условий среды и прочего, последовательность реагирования молекулы с реагентом XY или частицами X и Y может быть различной. В частности, для реакции типа 6 возможно, что первой ее стадией является ионизация также и α-водорода



и, по существу, сопряжение следует рассматривать не в исходной молекуле, но в соответствующем ей анионе



что, очевидно, не меняет дела.

В первых двух приведенных примерах разрывающиеся связи являются π-связями, и рассматриваемый способ реагирования является известным 1—4-присоединением к сопряженным диеновым системам. В третьем и четвертом примерах одна из разрывающихся связей (1—2 или 3—4) является σ-связью, и реакция в 1—4 протекает, как реакция замещения, сопровождаемая аллильного типа перегруппировкой связей (пример 4 — настоящая аллильная перегруппировка при замещении гидроксила на хлор).

Если разрывающиеся связи обе являются σ-связями (примеры 5 и 6), то протекание реакции в 1—4-положения есть не что иное, как реакция элиминирования.

К области реакций σπ-сопряженных систем относятся и реакции типичных таутомерных триад, например:

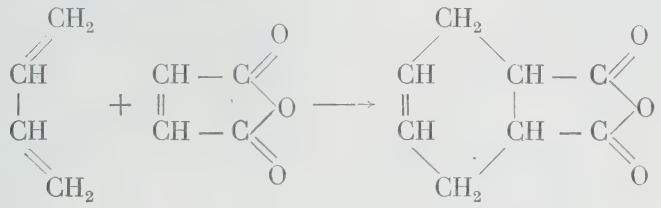
$$HO^- + \overset{1}{H} - \overset{2}{O} - \overset{3}{C} = \overset{|4}{C} + H^+ \longrightarrow \overset{1}{H_2O} + \overset{2}{O} = \overset{3}{C} - \overset{|4}{C} - H$$

или

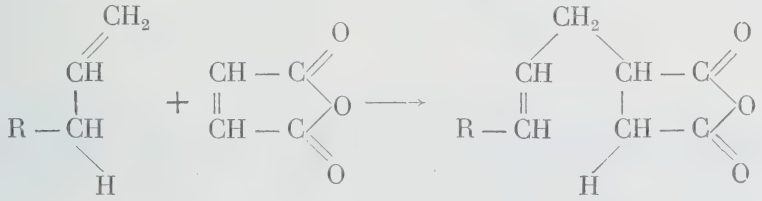
$$H^+ + \overset{1}{O} = \overset{2}{C} - \overset{|3}{C} - \overset{4}{H} + OH^- \longrightarrow H - \overset{1}{O} - \overset{2}{C} = \overset{|3}{C} + \overset{4}{H_2O}$$

В какой мере реакции ππ- и σπ-сопряженных систем глубоко аналогичны, может дать понятие сопоставление реакций, написанных ниже, из которых первые, считающиеся типичнейшими для ππ-систем,— диеновые синтезы, а вторые,— подобные им реакции σπ-систем:

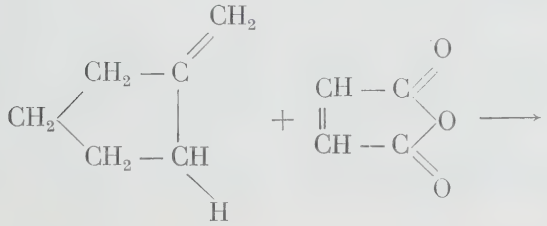
I. ππ-сопряжение

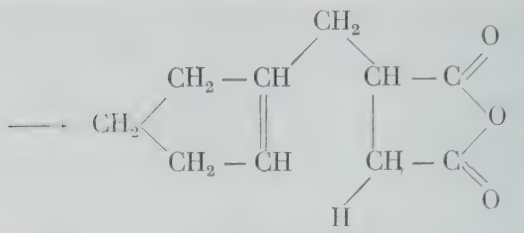


σπ-сопряжение



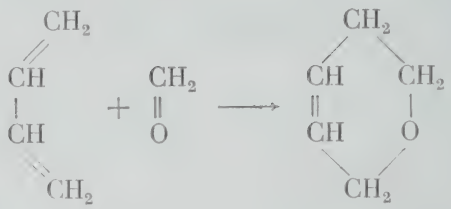
[31]





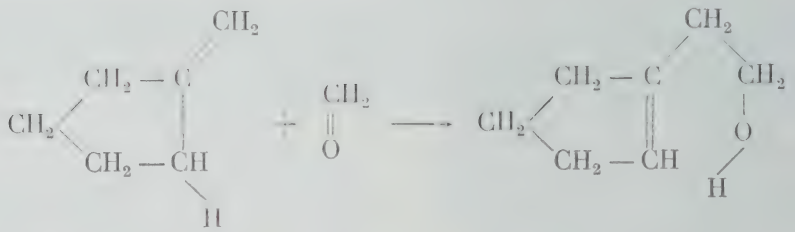
[32]

II. $\pi\pi$-сопряжение

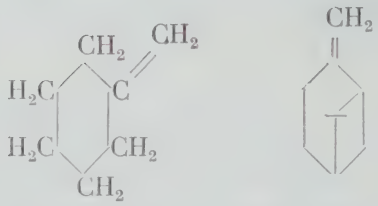


[33]

$\sigma\pi$-сопряжение

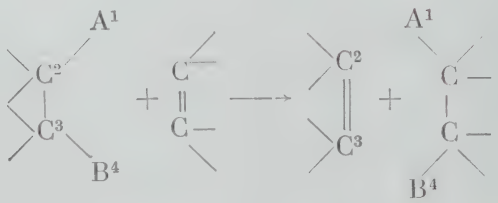


а также для

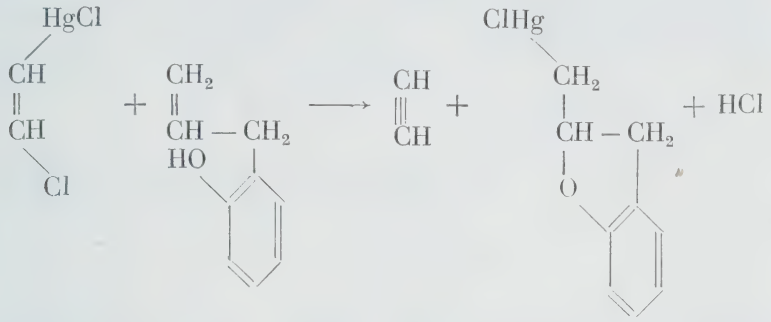


и др.

Поскольку суть реакции диенового синтеза состоит в присоединении олефиновой группировкой атомов 1-го и 4-го атомов диеновой группировки, постольку аналогом диенового синтеза в ряду $\sigma\sigma$-сопряженных систем должны быть реакции типа

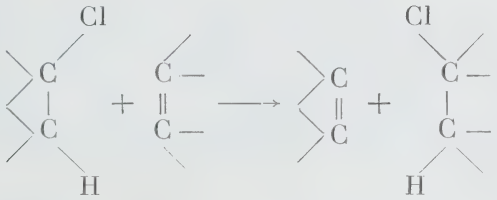


например:

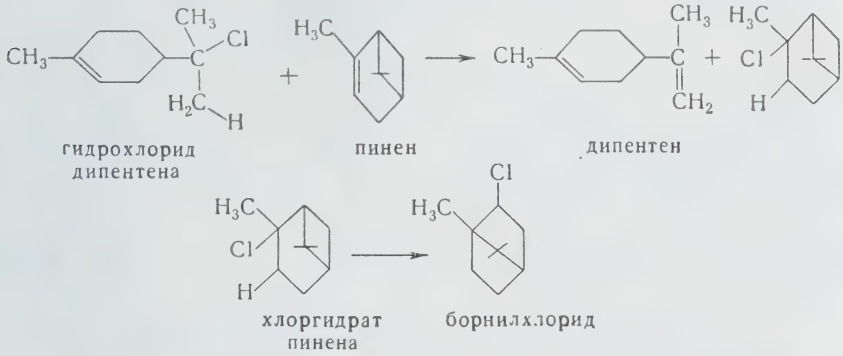


[34]

Другим примером реакции такого рода могут служить изученные Асканом [35] реакции типа



Так, пинен отнимает хлористый водород от моно- и дигидрохлоридов терпенов (от дигидрохлорида дипентена, сильвестрена, камфена, гидрохлорида дипентена, а также бромистый водород от гидробромида камфена и др.) и превращается при этом в борнилхлорид, например:

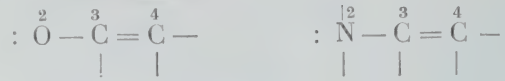


Естественно, что подобного рода реакции редки. Они могут осуществляться лишь при особо ярко выраженном $\sigma\sigma$-сопряжении и весьма активной олефиновой компоненте (см. стр. 661).

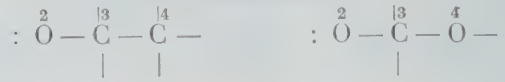
Как будет показано в дальнейшем изложении, глубоко аналогичны предыдущим по характеру реагирования и такие системы, в которых в цепи сопряжения отсутствуют один или оба крайних атома[1], а пары электронов связей 1—2 или 3—4 фигурируют уже в качестве свободных электронных пар атомов 2 или 3. Мы будем называть такого рода сопряжения p-сопряжениями и различать их частные случаи — $p\pi$-сопряжение,

[1] Соответственно в приведенных ниже схемах нумерация атомов начинается со 2-го.

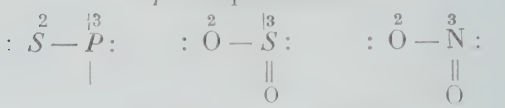
$p\sigma$-сопряжение и pp-сопряжение:



$p\pi$-сопряжение



$p\sigma$-сопряжение



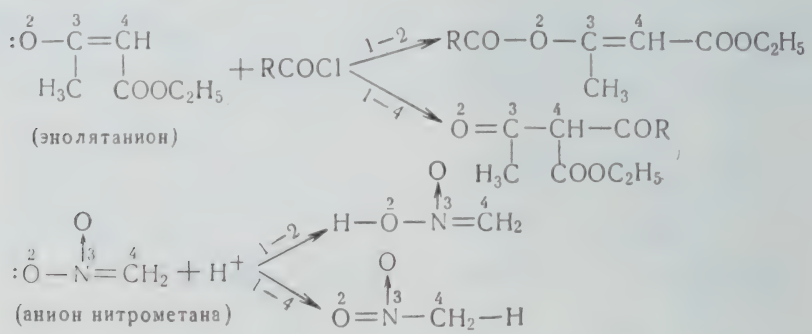
pp-сопряжение

Реакционная способность такого рода систем характеризуется особенностями, весьма сближающими их с сопряженными системами, рассмотренными выше. Так, для $p\pi$-сопряжения характерны два типа реакций:

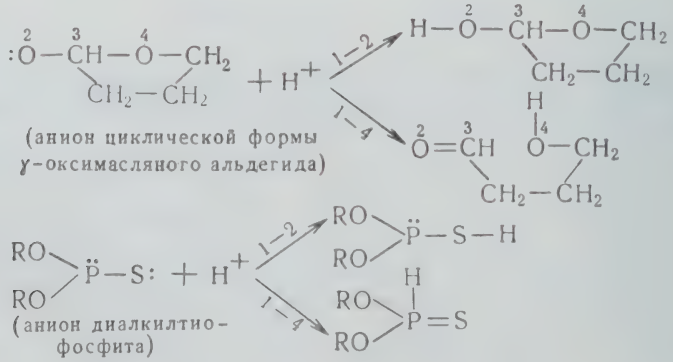
а) реакции, аналогичные 1—2-реакциям сопряженных систем: присоединение по неподеленной паре атома 2 или по π-связи 3—4;

б) реакции, аналогичные 1—4-реакциям сопряженных систем; в этих реакциях при присоединении реагента X к атому 4 разрывается π-связь 3—4; при этом неподеленная пара атома 2 используется для возникновения новой π-связи 2—3.

Приведем примеры:



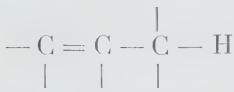
Аналогично два типа реакций существуют и для $p\sigma$- и pp-сопряженных систем



Проведенная аналогия не является только внешней; она отвечает глубокому сходству химических свойств сопряженных систем.

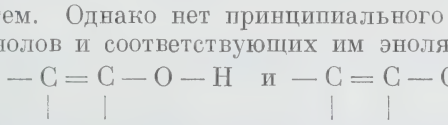
Выше были приведены примеры, иллюстрирующие сходство $\pi\pi$- и $\sigma\pi$-сопряженных систем, например:

Трехуглеродная прототропная система

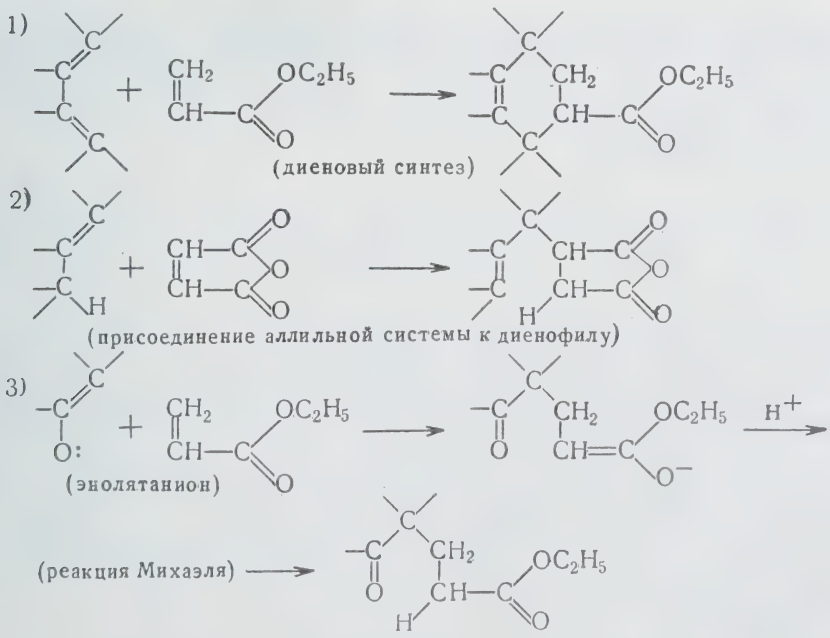


как известно, во многих реакциях подобна кетоэнольной триаде

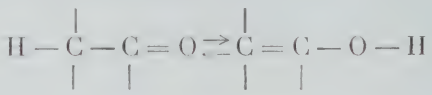
Большое число аналогичных примеров можно найти в статье А. Н. Несмеянова [20]. Цепь аналогий позволяет отнести все эти системы к типу сопряженных систем. Однако нет принципиального различия в химических свойствах энолов и соответствующих им энолятанионов



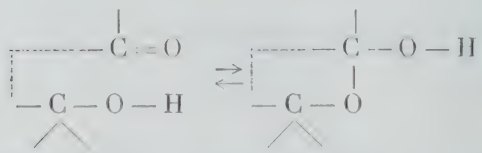
которые уже относятся к типу $p\pi$-сопряжения. То, что эти последние системы действительно ведут себя, как сопряженные, показывает сопоставление типичной для них реакции Михаэля (3) с диеновым синтезом (1) и с приведенными выше реакциями присоединения систем $-C=C-\overset{|}{C}-H$ к типичным диенофилам (2).



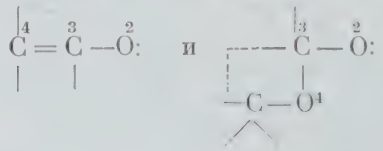
Нет нужды доказывать существование аналогии в реакциях кетоэнольных и циклокарбонильных таутомерных систем



и

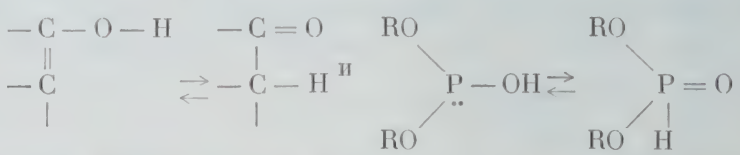


Но ведь в основе многих из этих реакций лежат свойства анионов



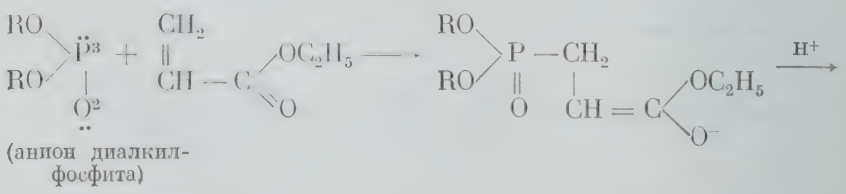
в первом случае — системы с $p\pi$-сопряжением, а во втором — с $p\sigma$-сопряжением.

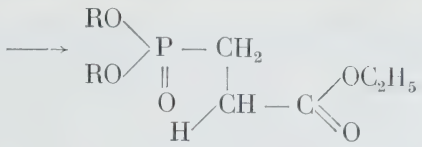
Наконец, сошлемся на аналогию в свойствах типичных кетоэнольных таутомерных веществ и диалкилфосфитов



Эту аналогию впервые отметил и подробно обосновал А. Е. Арбузов [36]. Действительно, можно легко убедиться в поразительном сходстве реакций диэтилфосфата натрия и натриевого производного, например ацетоуксусного эфира. Однако в основе реакций этих солей лежат свойства соответствующих анионов

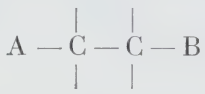
т. е. в первом случае системы с $p\pi$-сопряжением, а во втором — с pp-сопряжением. В качестве примера укажем, что эти последние системы способны к реакции типа реакции Михаэля. Эта реакция была открыта Б. А. Арбузовым и А. И. Пудовиком [37] и подробно изучена на многочисленных примерах, например:



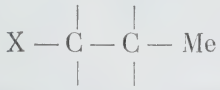


Таким образом, когда мы относим системы с *p*-сопряжением к типу сопряженных систем, мы основываемся не только и не столько на сходстве уравнений реакций, но главным образом на глубокой аналогии многих реакций по их результату, условиям проведения, природе действующего реагента, катализаторов, влиянию среды и т. п.

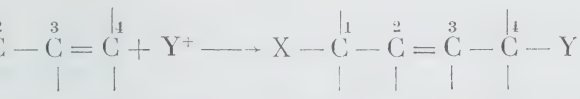
Разумеется, между сопряженными системами разных типов существуют и различия. Так, σ-сопряжение, благодаря меньшей поляризуемости σ-связи по сравнению с π-связью, выражено, как правило, менее ярко. Условием σσ-сопряжения является требование существенного различия в электроотрицательности атомов A и B в системе



В наибольшей степени это соблюдается в металлоорганических соединениях типа

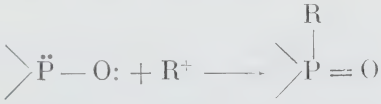


Далее, *p*-сопряженные системы по ряду свойств, естественно, отличаются от других сопряженных систем. Так, для них 1—4-реакции не являются реакциями 1—4-присоединения типа



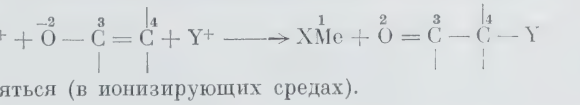
поскольку фактически присоединение происходит только в положение, эквивалентное 4-му[1]

Соответственно реакции, аналогичные 1—4-реакциям, для *pp*-сопряженных систем ограничиваются присоединением к одному из двух атомов диады (эквивалентным 2-му или 3-му атомам системы 1—2—3—4)



Можно привести и другие различия, обусловливающие многообразие свойств сопряженных систем. Для нас в настоящей работе, однако, наиболее существенны не отличительные, а общие черты этих систем, объективно позволяющие рассматривать их с одной общей точки зрения.

[1] В этих реакциях атом № 1 (отсутствующий) — это катион металла, соединение которого с анионом X в соответствии с реакцией



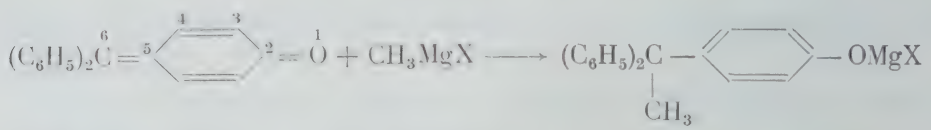
может и не осуществляться (в ионизирующих средах).

Ниже приведены основные типы 1—4-сопряжений[1]:

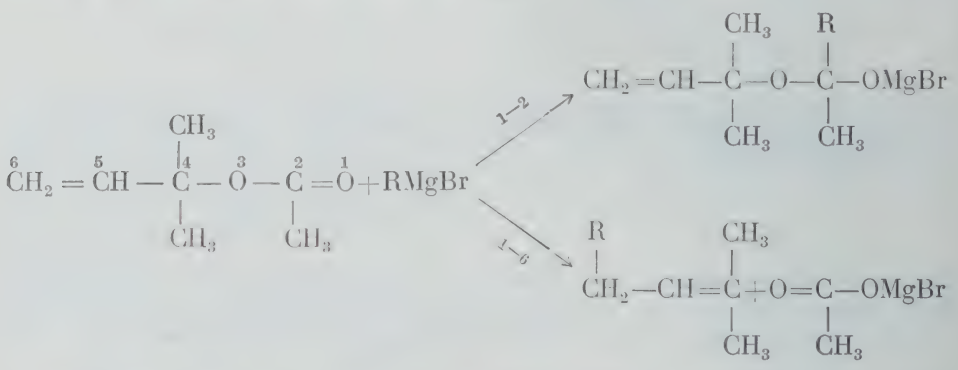
$$= - = \quad \pi\pi$$
$$- - = \quad \sigma\pi$$
$$- - - \quad \sigma\sigma$$
$$= - : \quad \pi p$$
$$- - : \quad \sigma p$$
$$: - : \quad pp$$

Любая сопряженная система способна реагировать, во-первых, в неспецифических для этих систем 1—2-реакциях и, во-вторых, в реакциях типа 1—4, для них специфичных.

Кроме сопряжений общего типа 1—4 существуют сопряженные системы, содержащие большее число атомов в цепи (шесть, восемь и т. д.). Соответственно существуют и 1—6, 1—8 и т. д. реакции сопряженных систем, например реакции винилогов кротонового альдегида или действие гриньярова реактива на фуксон [38]:



А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. К. Кочетков [39] показали, что к 1—6-реакциям способны также системы не только с $\pi\pi\pi$-сопряжением, но и с $\pi\sigma\pi$-сопряжением, например:



Однако для систем, содержащих шесть и более атомов, связанных сопряженными связями, наиболее характерны реакции 1—2 и 1—4. Реакции по концам сопряженной системы встречаются реже.

Приведенное выше изложение вопроса о сопряжении дано по химическим признакам. Нет никакого сомнения, что в существе отношений сопряжения лежит взаимодействие валентных электронов связей. Это взаимодействие, наиболее ярко проявляющееся при $\pi\pi$-сопряжении и являющееся предметом рассмотрения квантовой химии, сказывается, как это хорошо известно, на многих физических свойствах молекул: спектрах поглощения, интенсивностях некоторых характеристических частот спек-

[1] Вопрос о соотношении понятий σ-сопряжения и гиперконъюгации был обсужден в статье А. Н. Несмеянова [20].

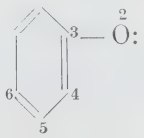
тров комбинационного рассеяния, молекулярных рефракциях, величинах дипольных моментов, и т. д. Осуществление этого взаимодействия требует определенных пространственных условий, при невыполнении которых сопряжение выключается. Таково, например, требование параллельности осей облаков p-(или π-) электронов для максимального сопряжения. Для σ-сопряжения эти условия в достаточной мере не обобщены. В ориентировочной форме они обсуждены в статье А. Н. Несмеянова [20]. Благодаря этому взаимодействию сопряженные системы обладают способностью к более легкому перераспределению электронной плотности, вызываемому атакующим реагентом и распространяющемуся или на всю, или на часть сопряженной цепи, смотря по природе атакующего реагента и условиям атаки. Отсюда — два или несколько направлений реакции. Это и есть один из важнейших конкретных случаев проявления взаимного влияния не непосредственно связанных атомов в молекуле, проблему которого впервые поставил Бутлеров и разработал Марковников.

Существование такого взаимодействия сказывается не только в 1—4-реакциях. Это можно подтвердить наличием особой реакционной способности у любой из приведенных выше сопряженных систем, отличающей ее от систем несопряженных. Так, например, достаточно известен широкий ряд специфических реакций сопряженных диенов ($\pi\pi$-сопряжение), обычно не свойственных олефинам, таких, как бóльшая часть типов реакций диенового синтеза, реакции с щелочными металлами, и т. д.

Примерами специфических реакций $\sigma\pi$-сопряженных систем, не являющихся 1—4-реакциями, могут служить реакции дейтерообмена α-атомов водорода в оксосоединениях и аллильного водорода в олефинах [40] и весь широкий круг реакций, направляемых взаимодействием метильных (и гомологичных) групп с бензольным ядром (ориентация замещения) и олефиновой двойной связью (марковниковское присоединение), а также другой круг явлений, рассмотренных в ряде статей и книг по гиперконьюгации (см., например, работы Бекера [28], Дизи [42]); для $\sigma\sigma$-сопряженных систем, например,— повышенная легкость металлообмена в хлорвинильных металлоорганических соединениях [41]; для $p\pi$-сопряжения — способность энолятанионов к азосочетанию (см. ниже) и т. д.

К последней группе явлений относится столь хорошо известное взаимодействие ориентантов 1-го рода с ароматическим ядром, обязанное $p\pi$-сопряжению свободной пары электронов ключевого атома ориентанта. Конечно, оба ряда явлений не только близко родственны, но являются разными проявлениями того же самого сопряжения. Это особенно наглядно демонстрируют приведенные ниже примеры.

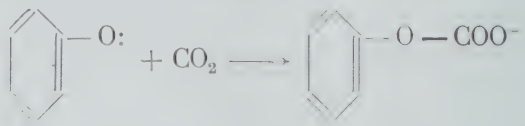
Так, в соответствии со сказанным выше, в фенолят-ионе, например, в системе сопряжения 2—3—4 (или 2—3—4—5—6, если иметь в виду также и пара-положение)



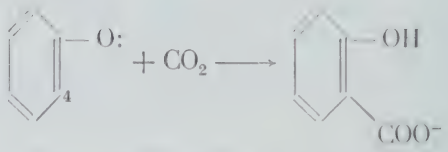
атом 2 обладает свободной парой электронов[1]. Реакции 1—2 будут соответствовать реакции присоединения по свободной паре электронов с пре-

[1] Мы пользуемся формулой ароматического кольца по Кекуле, естественно, учитывая выравненность π-связей бензола и ее нарушение заместителями. При обсуждении материала настоящей работы любая формула производных бензола с выравненными π-связями не даст преимуществ перед формулой Кекуле.

вращением этой свободной пары в новую σ-связь, например, при действии CO_2 на фенолят натрия с образованием соли фенилугольной кислоты



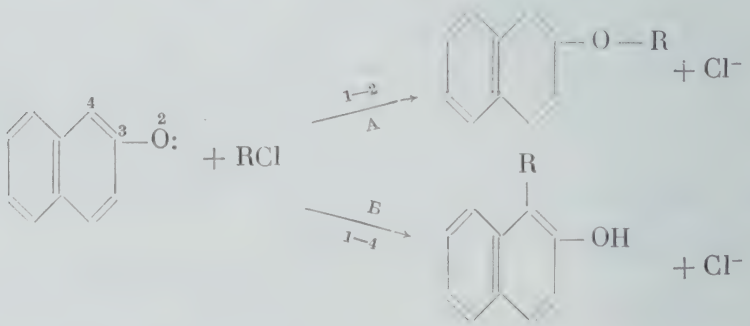
Двойственная реакционная способность в данном случае, проявляющаяся, как всегда, в существовании наряду с 1—2-реакциями также реакций типа 1—4, будет представлена для феноляг иона, например, реакцией Кольбе



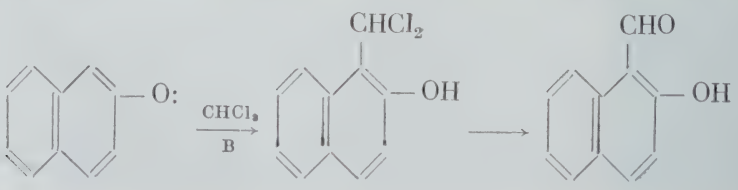
Реакция Кольбе является обычной реакцией электрофильного замещения в ароматическом ядре, направляемой ориентантом 1-го рода, т. е. обусловленной $p\pi$-сопряжением. Поэтому этот пример мы и обсуждаем в качестве типичного случая орто-пара-ориентации электрофильного замещения в ароматическом кольце.

Возникает вопрос, на каком основании авторы сопоставляют только что разобранный тип реакции с 1—4-реакциями сопряженных систем?

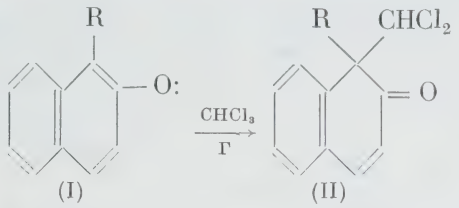
Приведенная ниже последовательность реакций ароматических ядер, содержащих ориентанты 1-го рода, поясняет это:



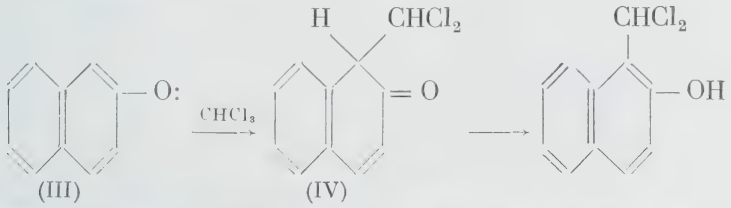
Алкилирование β-нафтолята натрия приводит либо к алкильному эфиру β-нафтола (1—2-реакция), либо к α-алкил-β-нафтолу. Частным случаем последней реакции — алкилирования ядра — является реакция Реймер—Тимана



Сопоставление последнего случая с реакцией [43]

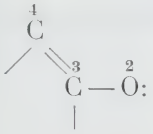


убеждает нас, что обе они, в существе своем, тождественны, и единственным отличием реакции (Г) от (В) является невозможность возвращения в ароматическую форму путем энолизации, чем и фиксируется орто-хиноидный продукт реакции замещения. Реакция (В) протекает, очевидно, по совершенно аналогичному механизму

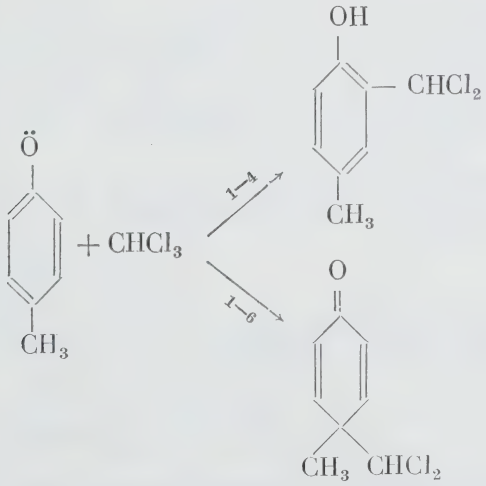


но орто-хиноидный промежуточный продукт не фиксируется по понятной причине.

Между тем, превращение иона нафтолята в орто-хиноидное производное (II) или, соответственно, (IV) является, по определению (стр. 653 и 658), типичной 1—4-реакцией сопряженной системы

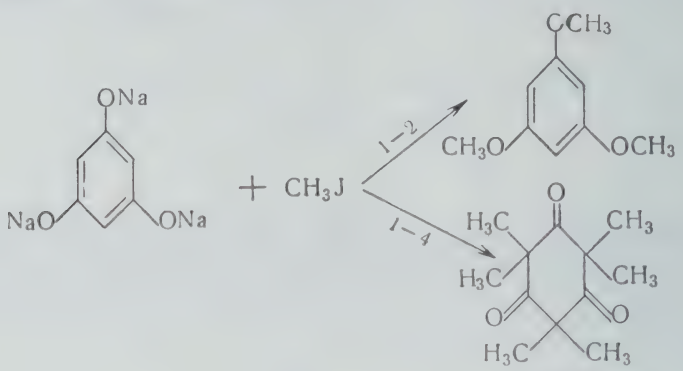


Совершенно аналогично поведение пара-крезолята натрия в его реакциях двойственного типа

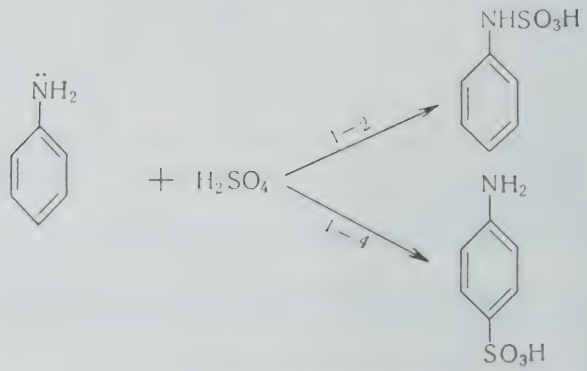


[44]

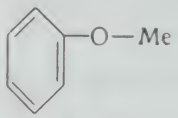
Приведем еще примеры:



[45]

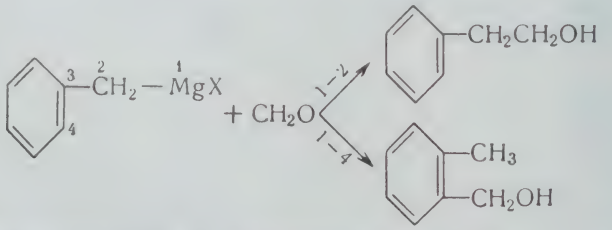


Во многих случаях $p\pi$-сопряжение трудно разграничить с $\sigma\pi$-сопряжением. В феноляте металла



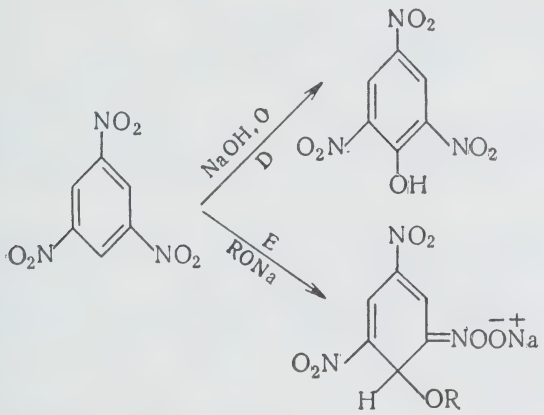
в условиях поляризованной связи O—Me мы причислим реакцию замещения в ядре фенолята к реакциям, вызванным $p\pi$-сопряжением, как это было сделано в приведенных выше примерах. Если же реагирует фенолят с ковалентной связью O—Me, то такого рода реакции замещения в ароматическом ядре будут относиться к реакциям, направляемым $\sigma\pi$-сопряжением.

Следующей ступенью в этом ряду реакций могут служить реакции бензилмагний галогенидов с оксосоединениями



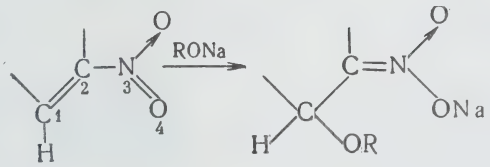
где связь C—Mg ковалентна, и, следовательно, речь идет о $\sigma\pi$-сопряжении.

Что касается ориентации нуклеофильных замещений в ароматическом ядре, направляемых ориентантами 2-го рода, то в этих случаях дело идет обычно о $\pi\pi$-сопряжении, причем обстоятельства, выясняющие аналогию обычного нуклеофильного замещения и 1—4- или 1—6-присоединения, в данном случае складываются совершенно аналогично предыдущему. Пример:

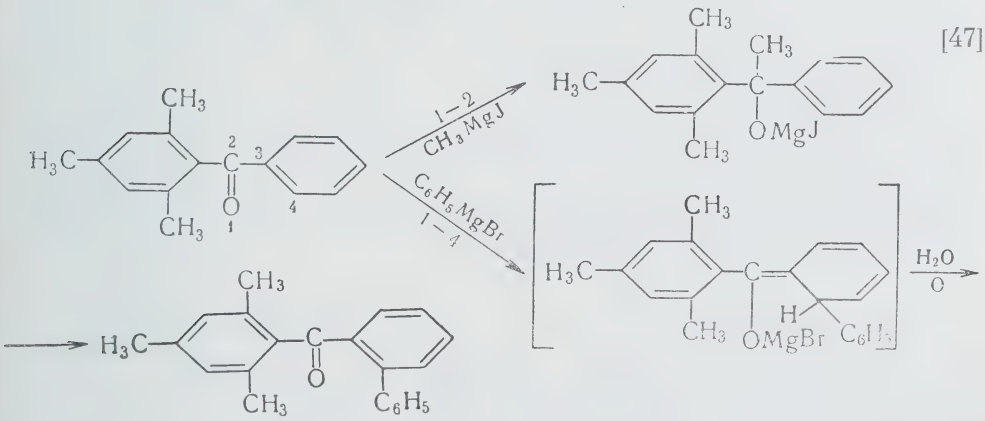


[46]

Реакция (Е) относится к 1—4 типу.

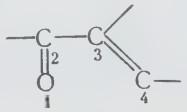


Реакция (Д) — типичное нуклеофильное замещение. Родственнссть обоих процессов несомненна. Еще пример:

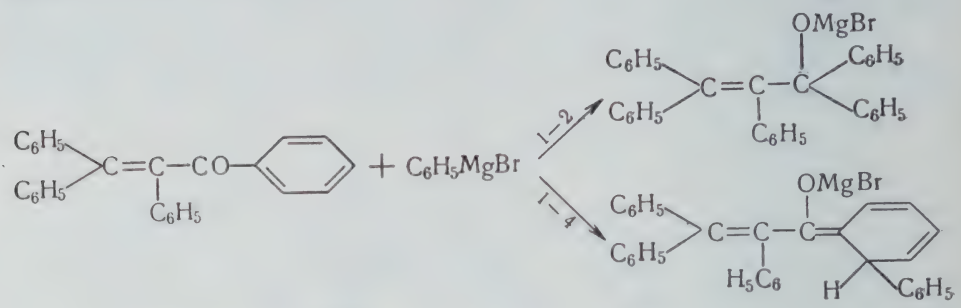


[47]

То, что орто-фенилирование является 1—4-реакцией сопряженной системы

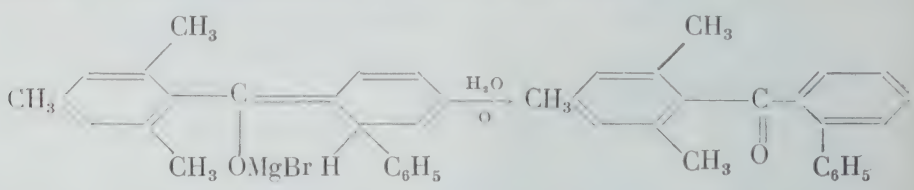


доказывается сопоставлением со следующими близко родственными реакциями:



[48]

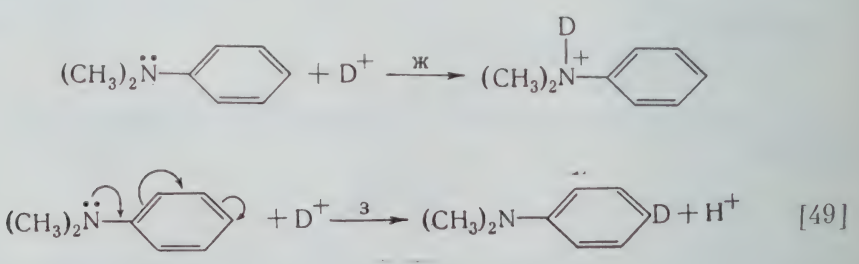
Строение последнего яркоокрашенного полиенового продукта 1—4-присоединения точно доказано. Этот пример отличается от предыдущей реакции орто-фенилирования бензоилмезитилена лишь неосуществлением последней стадии — восстановления ароматической системы



Все это позволяет отнести процессы ароматического замещения к типу реакций сопряженных систем, близко родственных 1—4 (или 1—6 для пара-положения) реакциям.

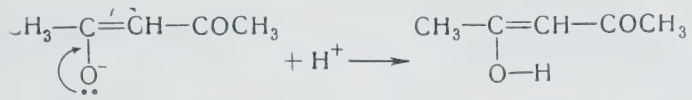
В любом из приведенных на стр. 653—654 примеров реакции типа 1—4 могут считаться, в соответствии с предложением одного из нас [20], реакциями, протекающими с перенесением реакционного центра. Эти сопряженные системы могут давать реакции как без переноса реакционного центра (1—2-реакции), так и с перенесением реакционного центра (1—4- или 1—6-реакции).

Так, в случае наличия в молекуле атома со свободной *p*-парой этот атом является обычным реакционным центром молекулы за счет способности *p*-пары соединяться с нуклеофильным реагентом. Если эта *p*-пара сопряжена, например, с π-связью, то, кроме нормальной реакции присоединения по реакционному центру (Ж), возможны реакции с его перенесением (З), в соответствии со схемой

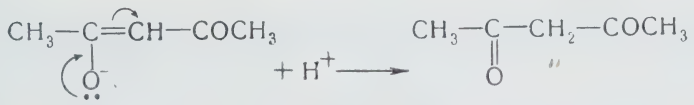


[49]

Еще пример:

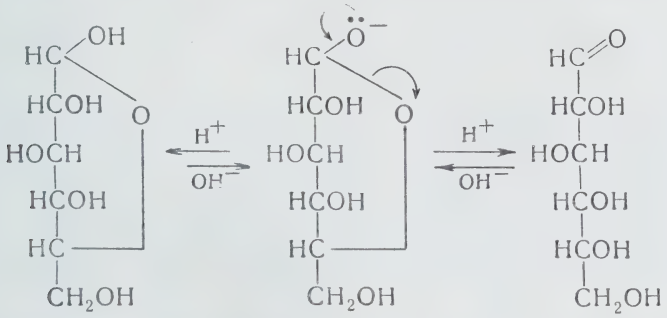


(реакция протекает по атому, несущему заряд)



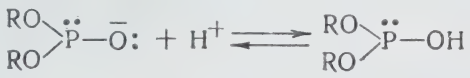
(реакция с перенесением реакционного центра)

При *рσ*-сопряжении, например, в процессе мутаротации глюкозы присоединение протона к аниону глюкозы протекает в одном (из двух возможных) направлений с перенесением реакционного центра

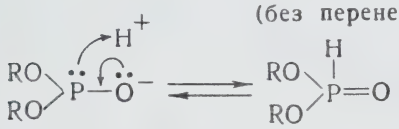


(без перенесения реакционного центра) (с перенесением реакционного центра)

Так же и при *рр*-сопряжении, например, при таутомерном превращении диалкилфосфитов



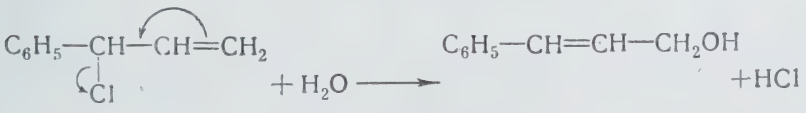
(без перенесения)



(с перенесением)

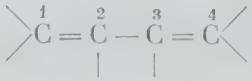
Аналогично обстоит дело и в случае σπ-сопряжения

(без перенесения)



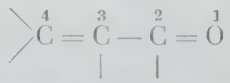
(с перенесением)

При $\pi\pi$-сопряжении наиболее типичны два случая: в первом сопряженная диеновая система



атакуется в положении 1 электрофильным реагентом, разрывается π-связь 1—2, на 2-м атоме углерода возникает положительный карбониевый реакционный центр, который либо вступает в реакцию непосредственно, либо происходит перенесение карбониевого реакционного центра (путем передвижки π-пары 3—4 в положение 2—3) к 4-му углеродному атому, где и завершается реакция присоединением нуклеофильной частицы. Само собой разумеется, что данная схема не претендует на описание последовательности событий.

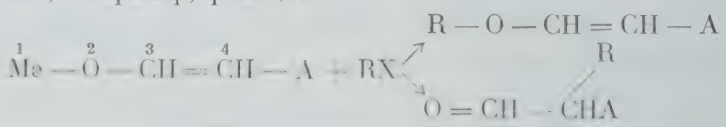
Во втором случае еноновая система



и ей подобные $\pi\pi$-сопряженные системы подвергаются атаке нуклеофильной частицей по уже имеющемуся в положении 2 положительному реакционному центру в виде карбонильного углерода. Так протекает 1—2-реакция. В случае 1—4-реакции атаке подвергается 4-й углеродный атом, которому передается, следовательно, реакционный центр от 2-го углеродного атома путем перемещения π-пары 3—4 в положение 2—3 и размыкания π связи карбонильной группы с отходом π-пары к кислороду.

Аналогичным образом переносится реакционный центр и в случаях $\sigma\pi$- и $\sigma\sigma$-сопряжения.

В случае, например, реакций



без переноса реакционного центра происходит электрофильная атака по естественному центру электрофильного замещения — кислороду (1—2-реакция). 1—4-реакция идет уже с перенесением нуклеофильного реакционного центра к 4-му углеродному атому.

Так же и при реакции

$$\overset{4}{HO}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{HgCl}+HJ\rightarrow H_2O+CH_2=CH_2+HgClJ$$

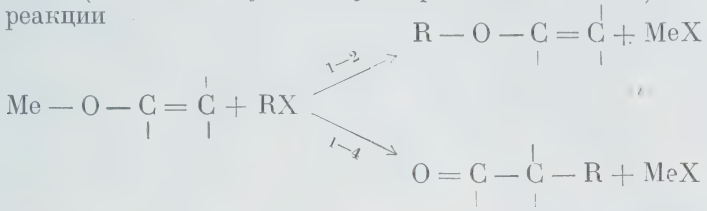
нуклеофильной атаке подвергается 1-й атом сопряженной системы $\overset{4}{O}-\overset{3}{C}-\overset{2}{C}-\overset{1}{Hg}$; в результате катион ртути отрывается от углерода, а анионный заряд, вместо того чтобы остаться на 2-м атоме сопряженной системы — углероде, переходит к четвертому — кислороду, — и отрывается гидроксильный анион — новый нуклеофильный центр, способный воспринять электрофильную атаку, например, H^+.

Таким образом, реакции с перенесением реакционного центра — это 1—4-реакции сопряженных систем (и, разумеется, 1—6 и т. п.).

В начале настоящей статьи было приведено определение двойственной реакционной способности в той форме, в которой оно подменило

бутлеровское определение таутомерии как изомерного равновесия. Очевидно, что определенная таким образом двойственная реакционная способность полностью совпадает с частным случаем 1—2- и 1—4-реакций сопряженных систем, именно с 1—2- и 1—4-реакциями σ-сопряженных систем атомов (и соответствующих p-сопряженных систем).

Так, реакции



являются одновременно и реакциями 1—2 и 1—4-типа и реакциями образования производных (именно замещенных производных), соответствующих двум изомерным формам исходного соединения. Легко видеть, что 1—2- и 1—4-реакции других типов сопряженных систем (примеры см. на стр. 653—654) уже не подойдут под определение двойственной реакционной способности как способности образовать производные, соответствующие двум изомерным структурам исходного вещества. Между тем, повидимому, любой случай образования веществом в результате реакции двух рядов производных, из которых один соответствует структуре исходного вещества, а другой — ей изомерной, может быть истолкован как результат реакции сопряженной системы связей исходного вещества по 1—2- или 1—4-типу.

Ввиду продемонстрированной выше глубокой аналогии всех типов сопряженных систем в их способности реагировать двойственно по 1—2- и 1—4- типу имеет смысл расширить понятие двойственной реакционной способности. Двойственной реакционной способностью и следует считать способность соединения прореагировать по 1—2 и 1—4- (соответственно 1—6- и т. д.) типу. Такая способность, как было сказано выше, свойственна молекулам с сопряженными связями.

Отсюда ясно, что в понимании, проводимом авторами статьи, двойственная (тройственная и т. д.) реакционная способность соединения отнюдь не тождественна со способностью любого вещества вообще реагировать по самым разнообразным направлениям.

Однако вернемся к вопросу о реакционной способности таутомерных веществ.

В предыдущих работах было доказано, что в металлических производных кетоэнольных систем, двойственно реагирующих с образованием производных как кетонных, так и энольных, эта их способность не связана с таутомерным равновесием: одна единственная форма, например энолят металла, способна реагировать в двух направлениях, образуя оба ряда производных. Было высказано предположение, что так же дело обстоит и с металлическими производными других таутомерных систем, например лактим-лактамных. В последних и анион, и металлопроизводное, очевидно, имеют лактимную форму, но способны реагировать с алкилирующими и подобными агентами, образуя как лактимные, так и лактамные производные. Таким образом, создается видимость резкого противопоставления металлопроизводных таутомерных систем самим таутомерным системам. Для первых была показана возможность двойственного реагирования без таутомерии, для вторых продолжает быть общепринятой точка зрения, объясняющая двойственное реагирование таутомерных систем наличием таутомерного равновесия двух форм, из которых каждая объявляется ответственной за одно из направлений реакции.

Настоящая работа устраняет эту видимость противопоставления и показывает, что в таутомерных системах и их металлопроизводных дело обстоит одинаково.

В связи с этим следующий вопрос, который должен быть поставлен, заключается в том, каково происхождение двойственного реагирования при наличии таутомерного равновесия. Всегда ли кетонные производные возникают из кетонных форм и энольные производные — из энольных форм? Или — в общем виде: если есть равновесие $A \rightleftarrows B$, и в результате различных реакций равновесная смесь образует производные A′ и B′, то каковы основания полагать, что A′ образуется непосредственно из A, а B′ — из B? Раз мы теперь знаем, что производные типа A′ и B′ могут образоваться из одного только A, или из одного только B, в результате течения реакции с перенесением реакционного центра и без него, при отсутствии таутомерного равновесия, то естественно полагать, что и при наличии таутомерии не исключены подобного рода отношения.

Первый случай, который необходимо рассмотреть, — это реакционная способность таутомерных веществ с сильно смещенным таутомерным равновесием. Концентрация одной из форм при этом очень мала (случай «псевдомерии»). Если равновесие $A \rightleftarrows B$ смещено в сторону A (константа равновесия $K_T \ll 1$), то образование A′ из A в принципе не вызывает возражений. Однако при очень сильно смещенных равновесиях образование B′ из B, при крайне малой концентрации B, не всегда возможно. Как показал М. И. Кабачник [50], превращение равновесной смеси $A \rightleftarrows B$ в B′ по схеме псевдомерного перехода

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \xrightarrow{k_3} B' \quad (K_T = k_1/k_2)$$

всегда течет медленнее, чем протекало бы прямое превращение $A \rightarrow B'$ при той же начальной концентрации и с константой скорости k', уменьшенной против наблюдаемой в $1/K_T$ раз. Если K_T весьма мало — ниже $10^{-9} - 10^{-10}$, то скорость образования B′ из смеси $A \rightleftarrows B$ через B весьма мала (вследствие малости концентрации B). Для того чтобы образование B′ через B протекало с реально наблюдаемой скоростью, нужно, чтобы константа скорости k_3 реакции $B \rightarrow B'$ была необыкновенно велика (порядка $10^{10} - 10^{12}$ сек$^{-1}$ для мономолекулярных превращений или $10^{10} - 10^{11}$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$ для бимолекулярных). Но такого порядка константы скорости не свойственны органическим молекулам. Известно, что лишь ионы или радикалы (или атомы) способны реагировать со столь большими константами скорости. Следовательно, при таутомерном равновесии $A \rightleftarrows B$, сильно смещенном в сторону A ($K_T \lesssim 10^{-8}$), образование B′ через B практически не реализуется.

Гипотеза о псевдомерии, высказанная в конце прошлого века, когда техника измерения сильно смещенных равновесий была еще очень низка и было мало сведений относительно скорости химических реакций, приводит к противоречию с фактами. Если равновесие $A \rightleftarrows B$ не сильно смещено, то оно является обыкновенным таутомерным равновесием (нижний предел K_T порядка $10^{-6} - 10^{-8}$), концентрация формы B вполне измерима, присутствие ее всегда может быть доказано, и нет основания выделять эти равновесия из общей системы таутомерных равновесий. Если же равновесие смещено в сторону A более сильно, то образование производных B′ через B с реально наблюдаемыми скоростями становится невозможным. Следовательно, для гипотезы о псевдомерии не остается места.

Здесь необходимо сделать две важные оговорки. После опубликования приведенного выше доказательства [50, 51] не раз высказывались возражения, основанные на неточном понимании сказанного. В этом доказательстве никак не отрицается сама возможность существования сильно смещенных равновесий. Такие равновесия, несомненно, существуют. Как было показано М. И. Кабачником [52], константа таутомерного равновесия K_T всегда равна отношению констант ионизации (или констант протолиза) таутомерных форм в данной среде (S)

$$K_T = \frac{K_{1S}}{K_{2S}}.$$

При больших различиях в константах ионизации (кислотной или основной), отношения которых могут достигать 10^{14} и выше, положение равновесия может быть соответственно сильно смещено в сторону менее кислой (менее основной) формы. С развитием измерительной техники будут появляться все новые и новые возможности измерения сильно смещенных равновесий. Однако мы утверждаем, что при таких сильно смещенных равновесиях реакции, соответствующие схеме псевдомерного перехода $A \rightleftarrows B \rightarrow B'$, не могут определять реально наблюдаемого течения процесса.

Далее в цитированных работах не утверждалось, что, вообще, невозможно течение реакций с промежуточным образованием реакционноспособных частиц, концентрация которых может быть чрезвычайно мала (ниже 10^{-6} — 10^{-8} мол·л$^{-1}$). Однако там утверждалось, что подобными частицами не могут быть молекулы (что соответствует понятию псевдомерии). Это могут быть или радикалы, или ионы, реагирующие часто без энергии активации или лишь с небольшой энергией активации. Однако в этих случаях речь, следовательно, будет идти не о таутомерном (псевдомерном) равновесии, но о равновесии молекул с ионами или молекул с радикалами, т. е. о равновесии диссоциации.

Поясним это примером. На основании известных работ Лэпуорса [53] и других по галоидированию ацетона в разбавленном водном растворе (псевдомономолекулярная реакция) была принята точка зрения, что галоидированию предшествует энолизация

1. $CH_3-CO-CH_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2$ (медленно)

2. $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + J_2 \xrightarrow{k_3} CH_3-\underset{HO \diagup \diagdown J}{C}-CH_2J$ (быстро)

3. $CH_3-\underset{HO \diagup \diagdown J}{C}-CH_2J \xrightarrow{k_4} HJ + CH_3COCH_2J$

Поскольку константа таутомерного равновесия ацетона теперь известна и равна $2{,}5\cdot10^{-6}$, надо допустить, что константа скорости быстрой стадии 2 (псевдомономолекулярной) значительно больше, чем $4\cdot10^5\cdot k_1$.

Наблюдаемая величина константы скорости иодирования ацетона при щелочном катализе имеет порядок $>10^1$ сек$^{-1}$. Отсюда следует, что величина k_3 имеет порядок 10^6—10^7 сек$^{-1}$ или выше [54]. Величины эти

очень мало вероятны для нейтральных органических молекул, и, следовательно, приведенная схема неприменима к реакции подирования ацетона при щелочном катализе.

Действительно, более поздние исследования [55] привели к выводу, что галоидирование ацетона и других кетонов протекает в щелочной среде не через таутомерную энольную форму, но через соответствующий анион, образующийся непосредственно из кетонной формы

$$1.\ CH_3COCH_3 + OH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_2 = \underset{\underset{O^-}{|}}{C} - CH_3 + H_2O \text{ (медленно)}$$

$$2.\ CH_2 = \underset{\underset{O^-}{|}}{C} - CH_3 + J_2 \xrightarrow{k_3} J - CH_2COCH_3 + J^- \text{ (быстро)}$$

Вторая стадия реакции, протекающая с участием не нейтральных молекул, как в предыдущем случае, а ионов, может характеризоваться необходимо высокой константой скорости.

При иодировании ацетона в кислой среде константы скорости имеют порядок 10^{-4} сек$^{-1}$. Соответствующие величины для k_3 будут иметь уже порядок 10^1 сек$^{-1}$. Можно думать, что такого порядка константы скорости возможны для молекулярной энольной формы. Реакция протекает через энол

$$1.\ CH_3COCH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3 - \underset{\underset{+}{}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CH_3 + H_2O \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightleftharpoons CH_3 - \overset{OH}{C} = CH_2 + H_3O^+$$

$$2.\ CH_3 - \overset{\overset{OH + H_2O}{|}}{C} = CH_2 + J_2 \xrightarrow[\text{быстро}]{} CH_3COCH_2J + H_3O^+ + J^-$$

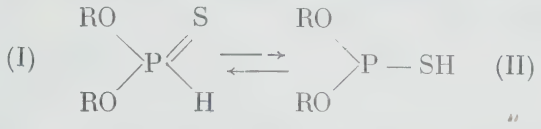
и в этой части, следовательно, предположение Лэпуорса верно.

Каким же образом возникает двойственная реакционная способность таутомерных веществ с сильно смещенным таутомерным равновесием. На основании изложенного выше можно полагать, что при сильно смещенном таутомерном равновесии двойственное реагирование возникает в результате течения реакций по двум возможным путям: с перенесением реакционного центра и без такового. Оба ряда производных А и В возникают из А, а не из В по схеме

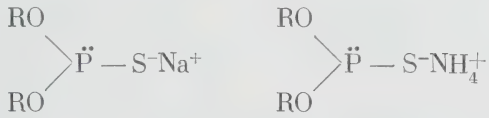
(Схема III)

Можно привести большое число примеров реакций подобного рода. К ним относятся изученные М. И. Кабачником и Т. А. Мастрюковой

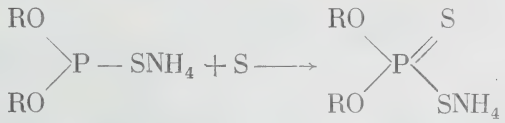
[51] реакции диалкилтиофосфитов. Таутомерное равновесие этих веществ в сильной степени смещено в сторону формы (I). Присутствие формы (II)



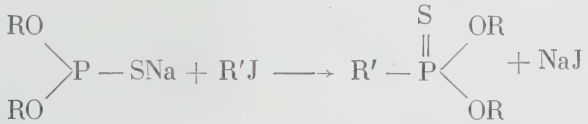
не обнаруживается ни реакцией с серой, присоединение которой столь характерно для производных трехвалентного фосфора, ни реакцией с галоидными солями одновалентной меди (что также характерно для P^{III}), ни, наконец, реакцией с галоидными алкилами. Однако диалкилтиофосфиты способны к образованию натриевых и аммониевых солей, строение которых несомненно



Эти соли легко присоединяют серу



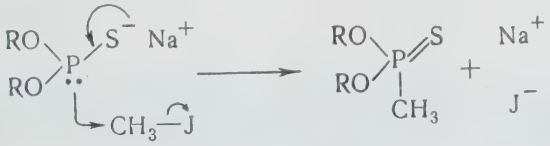
Они алкилируются галоидными алкилами с образованием эфиров алкилтиофосфиновых кислот



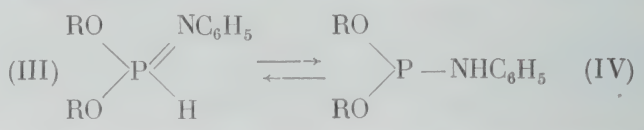
Вместе с тем эти соли легко гидролизуются водой с образованием фосфита (I). Это доказывает наличие таутомерного равновесия $I \rightleftarrows II$, ибо соли такой равновесной пары кислот должны гидролизоваться, как соли менее кислой формы (I).

Надо полагать, что процесс образования соли диалкилтиофосфита протекает с перенесением реакционного центра, подобно образованию соли кетоэнола из кетонной формы

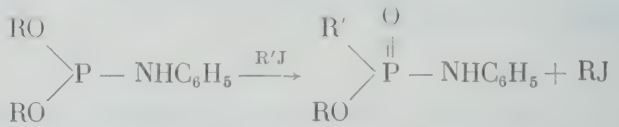
Также с перенесением реакционного центра протекает реакция алкилирования соли галоидными алкилами



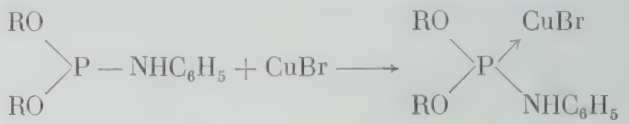
Иные отношения наблюдаются у изученных М. И. Кабачником и В. А. Гиляровым [56] диалкиланилидофосфитов



Здесь равновесие смещено в сторону формы с трехвалентным атомом фосфора (IV). Присутствие этой формы уже обнаруживается многими характерными реакциями. Как производные трехвалентного фосфора, эти вещества способны к арбузовской перегруппировке



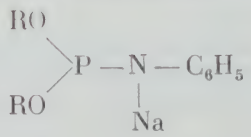
Они присоединяют галоидные соли одновалентной меди



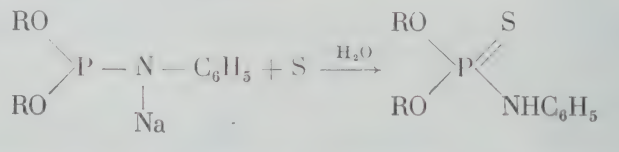
Наконец, они присоединяют серу с образованием тиоанилидов диалкилфосфорных кислот

Наряду с реакциями формы (IV) свободные диалкиланилидофосфиты вступают также в реакции, характерные для веществ с P = N-связью (действие CS_2).

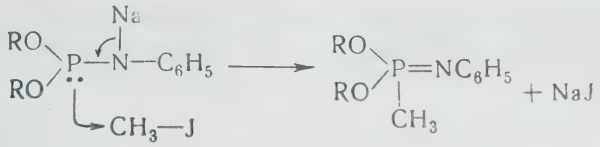
При действии алкоголятов диалкиланилидофосфиты образуют соли



Строение этих солей доказывается их способностью к присоединению серы с образованием солей тиоанилидов

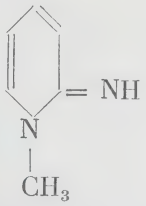


Соли диалкиланилидофосфитов алкилируются галоидными алкилами иначе, чем свободные диалкиланилидофосфиты. Реакция протекает с перенесением реакционного центра с образованием производных формы (III)

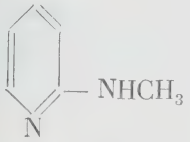


Весьма интересным примером является изученный в свое время А. Е. Чичибабиным [8] α-аминопиридин. Для этого вещества характерна двойственная реакционная способность, которая была истолкована как проявление таутомерии

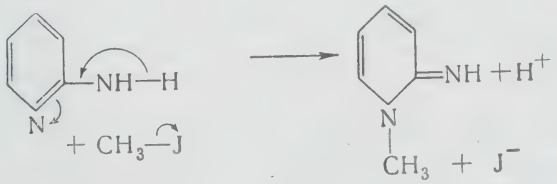
Так, метилирование аминопиридина галоидными алкилами приводит к N-алкилпиридонимину



а метилирование его натриевой соли — к метиламинопиридину

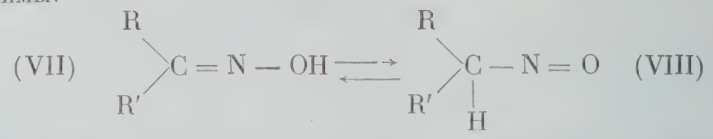


Недавно Я. Л. Гольдфарбом, О. Н. Сеткиной и Я. Л. Данюшевским [57] на основании исследования спектров поглощения α-аминопиридина показано, что содержание формы (VI) в смеси столь мало, что спектрально не обнаруживается. Далее, применение так называемого карбонатного метода, дающего возможность тонко различать аминопиридинные структуры от пиридониминных, показало практическое отсутствие пиридониминной формы [58]. Надо полагать, что образование пиридониминных производных из α-аминопиридина протекает не через таутомерную форму (VI), но непосредственно из (V) с перенесением реакционного центра



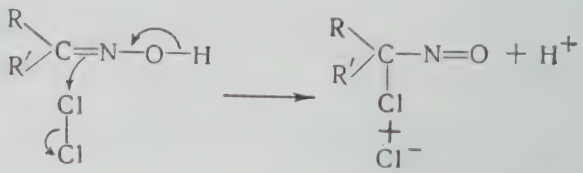
Хорошим примером двойственной реакционной способности могут служить реакции оксимов альдегидов и кетонов. Таутомерное равновесие этих веществ с соответствующими нитрозосоединениями в очень сильной степени смещено в сторону оксимной формы. Во всех реакциях, в которых

следовало ожидать образования нитрозопроизводного с нитрозогруппой у атома углерода, связанного с водородом, неизменно получаются лишь оксимы.



Не известно ни одного случая изомеризации оксима в нитрозосоединение (речь идет об алифатических нитрозосоединениях). Наконец, большинство реакций оксимов соответствует оксимной форме.

Однако при галоидировании оксимов образуются галоиднитрозосоединения, которые лишь медленно превращаются в соответствующие галоидангидриды гидроксамовых кислот (если такое превращение возможно) [59]. Можно с уверенностью полагать, что реакция галоидирования оксимов протекает с перенесением реакционного центра



Для альдоксимов она сопровождается последующим превращением в хлорангидриды гидроксамовых кислот

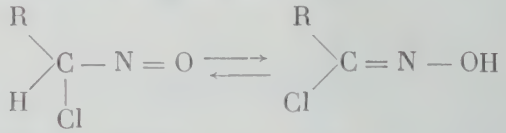
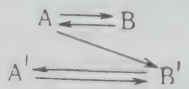


Схема двойственного реагирования для этого примера должна быть написана следующим образом (А — оксим; В — нитрозосоединение):



(Схема IV)

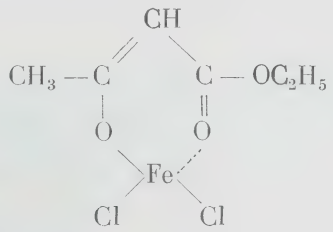
Аналогичным образом протекает и нитрование оксимов; оно осложняется лишь последующим окислением нитрозогруппы [60].

Можно привести еще примеры подобного рода. Сюда относится двойственная реакционная способность изатина, α- и γ-пиридонов, карбостирила, амидов карбоновых кислот и многих других соединений. Во многих случаях можно полагать, что двойственная реакционная способность не является следствием таутомерии, хотя все эти вещества таутомерны. Таутомерное равновесие сильно смещено в сторону одной формы, которая и вступает в наблюдаемые химические реакции. Благодаря наличию в ней сопряженной системы связей эта форма способна к двойственному реагированию. При реакциях, наряду с производными, отвечающими ей по строению, возникают, в результате течения реакции с перенесением реакционного центра, также производные второй формы, и это создает впечатление, что оба ряда производных возникли в результате таутомерии.

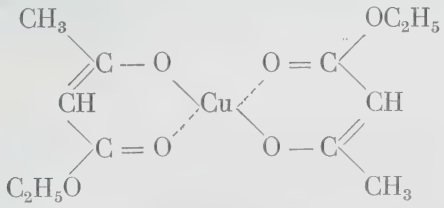
Последний вопрос, который необходимо рассмотреть в настоящей работе, относится к реакционной способности таутомерных веществ, равновесие которых не смещено в сильной степени в одну сторону. Это — наиболее распространенный вид таутомерных равновесий (β-дикарбонильные соединения, алифатические нитросоединения, нитрозофенолы, недавно изученные нами диалкилтиофосфаты, и т. п.).

Все эти вещества характеризуются наличием системы сопряженных связей, благодаря чему они способны к реагированию с перенесением реакционного центра. С другой стороны, концентрации обеих таутомерных форм если не равны, то соизмеримы. Следовательно, каждая из форм способна вступать в реакции. Каждый из этих двух факторов может быть причиной двойственного реагирования.

Ацетоуксусный эфир, как известно, содержит 7,5% энольной формы. В растворах в зависимости от природы растворителя содержание энольной формы колеблется от 0,5 до 50%. Во многих реакциях, в которых образуется производное энольной формы, происходит прямой переход энольной формы в ее производное. Так, мы знаем, что характерное комплексное соединение с хлорным железом

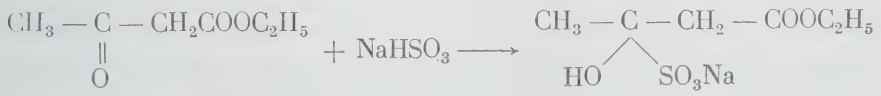


образуется именно из энольной формы: кетонная форма к этой реакции вовсе не способна, что было установлено при изучении свойств чистой кетонной формы. То же можно сказать относительно образования труднорастворимого медного соединения



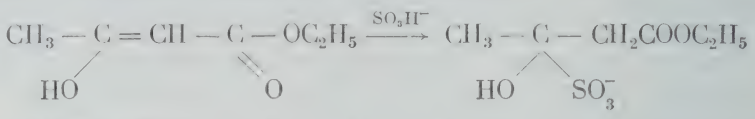
Быстрая реакция бромирования также характерна для энольной формы. Известно, что кетонная форма реагирует с бромом лишь очень медленно.

Однако при рассмотрении некоторых других типичных реакций ацетоуксусного эфира уже нельзя говорить столь определенно. Так, считается, что образование бисульфитного производного является характерной реакцией кетонной формы



Однако не исключено образование бисульфитного производного и из энольной формы. Благодаря наличию сопряжения кратной связи с эфирной карбонильной группой можно полагать, что имеет место присоединение

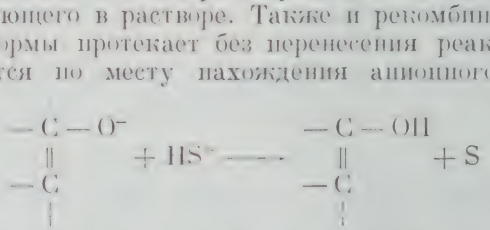
бисульфита к кратной связи (как в акролеине)



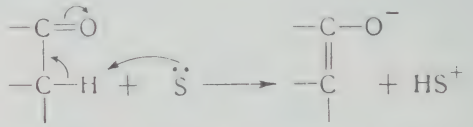
Каким способом образуется бисульфитное производное в действительности, можно определить только на основании специального исследования. То же можно сказать и относительно образования циангидрина, метилизоксазолона, фенилметилпиразолона и т. д. Ясности в этом вопросе пока нет.

В ряде случаев можно с уверенностью утверждать, что из одной формы, в результате реакции с перенесением реакционного центра, возникает производное другой формы. Прежде всего это относится к механизму взаимного превращения форм. Ионизация, например, энольной формы протекает, как реакция 1—2

здесь S — протофильная частица растворителя или любого другого основания, присутствующего в растворе. Также и рекомбинация ионов в сторону энольной формы протекает без перенесения реакционного центра: протон закрепляется по месту нахождения анионного заряда, т. е. у кислорода



Ионизация кетонной формы приводит к аниону энолятного строения; процесс протекает с перенесением реакционного центра (1—4)



(σπ-сопряжение)

Рекомбинация ионов в сторону кетонной формы протекает также с перенесением реакционного центра

Таким образом, в целом, процесс кетоэнольного превращения протекает как ряд последовательных реакций ионизации и рекомбинации двух кислот (кетона КН и энола ЭН), образующих общие им обеим анионы Э⁻, как это можно выразить схемой

$$\text{КН} + \text{S} \rightleftarrows \text{Э}^- + \text{HS}^+ \leftrightarrows \text{ЭН} + \text{S}.$$

На этом основании М. И. Кабачник [52] применил к расчету таутомерного равновесия существующую теорию кислото-основного равновесия, развитую Бренстедом [61] и в последнее время — Н. А. Измайловым [62].

Применение теории кислото-основного протолитического равновесия к таутомерному равновесию подтверждает высказанную выше схему. На ее основе удается вывести основные количественные соотношения, характеризующие таутомерное равновесие. Так, константа таутомерного равновесия K_{TS} равна отношению констант ионизации форм K_{kS} и $K_{эS}$ в данной среде S

$$K_{TS} = \frac{K_{kS}}{K_{эS}}.$$

Ее можно выразить через термодинамические константы ионизации K_k и $K_э$ и коэффициенты активности кетонной и энольной форм

$$K_{TS} = \frac{K_k}{K_э} \cdot \frac{f_{kS}}{f_{эS}}.$$

Отношение термодинамических констант, названное одним из нас «термодинамической константой таутомерного равновесия», не зависит от природы растворителя[1] и характеризует «энолизируемость» кетоэнола

$$K_t = \frac{K_k}{K_э}.$$

Отношение коэффициентов активности $f_{kS}/f_{эS}$ характеризует влияние растворителя на положение равновесия (энолизирующую способность растворителя).

На основе этих представлений выводится зависимость констант таутомерного равновесия в разных средах S_1 и S_2

$$pK_{TS_1} = pK_{TS_2} + \text{const}$$

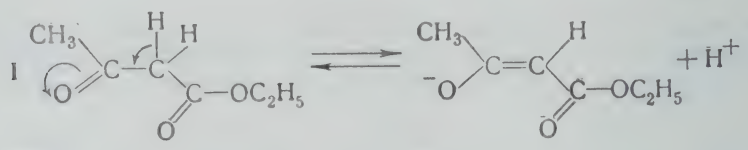
и в конечном счете — известная формула Мейера [63] $K_{TS} = EL$, найденная им в свое время эмпирическим путем [64].

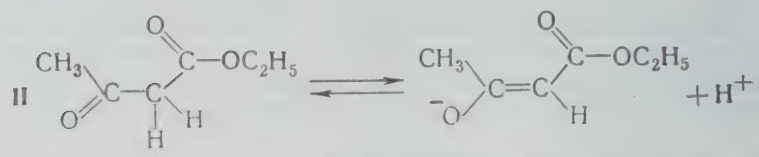
Далее, как показали М. И. Кабачник и С. Т. Иоффе [65], обе таутомерные формы могут быть оттитрованы в растворе потенциометрически и их константы ионизации определены. При этом было показано, что к кетонам и энолам, как кислотам, полностью применимы известные закономерности кислото-основного равновесия, выведенные для обычных кислот и оснований.

Представление об ионизации кетонных форм с перенесением реакционного центра позволяет понять и отношения цис- и транс-энольных форм в растворах. Если процесс снятия протона с кетонной формы протекает с поворотным изомером (I), то возникает цис-энольная форма. Из поворотного изомера (II) возникает транс-энольная форма

---

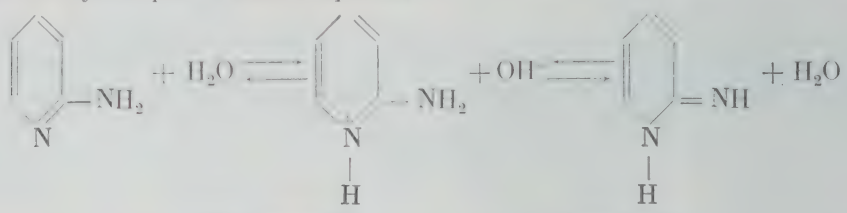
[1] При активностях, отнесенных к стандартному состоянию, единому для всех растворителей.





Применив представления о таутомерном равновесии, как равновесии кислото-основном протолитическом, удалось выяснить закономерности равновесия цис-, транс-энольных форм в растворах и зависимость их от природы растворителя. Подробности по этому вопросу см. в работе М. И. Кабачника [66].

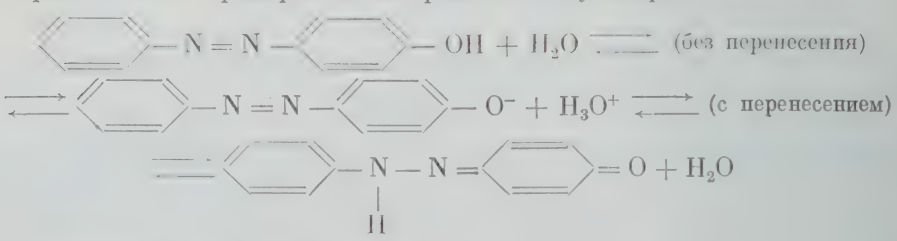
Нет сомнения, что и другие таутомерные превращения не кетоэнольного типа связаны с процессами перенесения реакционного центра. Такова таутомерия α-аминопиридина



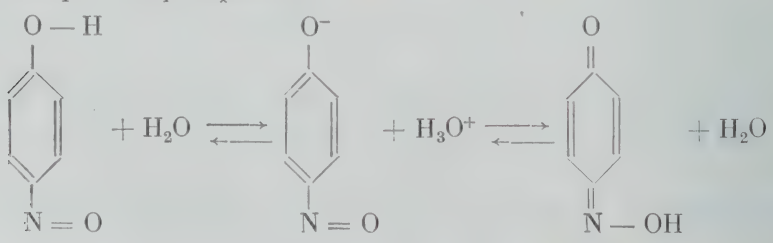
(без переноса) (с переносом)

Так как пиридониминные формы являются несравненно более сильными основаниями, чем аминопиридинные (соответствующие константы ионизации метилированных форм имеют порядки 10^{-4} и 10^{-9}), то константа равновесия равна 10^{-5}. Равновесие, как всегда, смещено в сторону менее основной формы, в данном случае — аминопиридинной (см. ниже).

Приведем еще примеры: азо-гидразонная таутомерия



Таутомерия нитрозофенолов

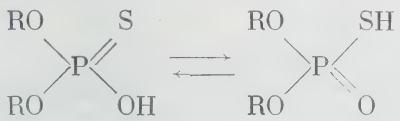


Положение таутомерного равновесия во всех случаях зависит от относительной основности (или кислотности) форм в данной среде. При этом равновесие, как это следует из приведенных выше формул, всегда смещено в сторону менее основной (или, соответственно, менее кислотной) формы. Так как соотношение констант ионизации зависит от природы растворителя, то и положение таутомерного равновесия зависит от природы растворителя. Эта зависимость выражается приведенными формулами. Если же одна из форм намного превышает другую по термодинамической константе ионизации, то равновесие во всех растворителях смещено в сторону этой менее ионизируемой формы.

Так, в то время как у ацетоуксусного эфира в равновесии содержится 7,4% энольной формы, и этот процент сильно меняется при переходе от одного растворителя к другому, иминоацетоуксусный эфир

$$CH_3-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5$$

представляет собой почти чистую аминоформу, в сторону которой, как менее основной, смещено равновесие. Так же обстоит дело с аминопиридином. В упомянутых выше диалкилтиофосфитах равновесие сильно смещено в сторону формы с пятивалентным фосфором как менее кислотной [стр. 675, формула (1)]; у диалкиланилидофосфитов равновесие смещено уже в сторону трехвалентной формы. В исследованных М. И. Кабачником, С. Т. Иоффе и Т. А. Мастрюковой [67] диалкилтиофосфатах



в равновесии в водном или спиртовом растворах содержатся обе формы (соотношения от 1 : 4 до 4 : 1), поскольку их кислотные свойства близки (константы ионизации порядка 10^{-2}—10^{-3}).

Кроме процесса таутомерного превращения можно указать и другие реакции, при которых из одной формы возникает производное второй формы в результате течения реакции с переносом реакционного центра.

Известно, что кетонные формы β-дикарбонильных соединений не реагируют с ароматическими диазосоединениями [68]. Энольные формы, напротив, легко реагируют с диазосоединениями. При этом сначала происходит солеобразование

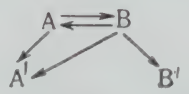
$$\begin{array}{l} -C-OH \\ \| \\ -C \\ | \end{array} + C_6H_5N_2Cl \rightleftharpoons \begin{array}{l} -C-O^-\ {}^+N_2C_6H_5 \\ \| \\ -C \\ | \end{array} + HCl$$

Образовавшиеся диазоэноляты легко перегруппировываются в азосоединения кетонных форм

$$\begin{array}{l} -C-O^-\overset{+}{N}_2C_6H_5 \\ \| \\ -C \\ | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -C=O \\ | \\ -C-N=N-C_6H_5 \\ | \end{array}$$

(и, если есть возможность, далее — в гидразоны).

Таким образом, в реакцию азосочетания вступает только энолят-анион, продукт же реакции имеет сразу кетонное строение. Схему реакционной способности ацетоуксусного эфира (этого классического примера таутомерии) необходимо дополнить возможностью прямого перехода $B \rightarrow A'$

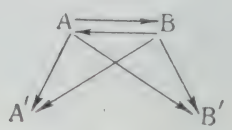


(Схема V)

Если же учесть, что щелочные соли ацетоуксусного эфира, являющиеся производными энольной формы, образуются непосредственно и из кетонной формы при действии щелочи

$$\begin{array}{c} -C=O \\ | \\ -C-H \\ | \end{array} + OH^- \rightleftharpoons \begin{array}{c} -C-O^- \\ \| \\ -C \\ | \end{array} + H_2O,$$

то схема реакционной способности ацетоуксусного эфира окажется еще сложнее:



(Схема VI)

Алифатические нитросоединения, как известно, проявляют реакционную способность, свойственную обеим находящимся в равновесии формам. Однако с ароматическими диазосоединениями реагирует лишь одна форма. Водный раствор нитроэтана, например, вполне инертен по отношению к диазосоединениям. Раствор же нитроэтана, образующийся тотчас после подкисления водного раствора соли и содержащий нитроновую кислоту, реагирует с фенилдиазотатом с образованием азосоединения (или — соответствующего фенилгидразона) [69]

$$CH_3-CH=NOOH + C_6H_5N_2OH \longrightarrow C_6H_5N=N-CH\begin{array}{l}\diagup NO_2 \\ \diagdown CH_3\end{array}$$

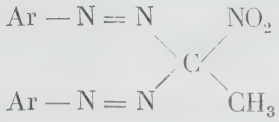
$$\left(\text{или } C_6H_5NH-N=C\begin{array}{l}\diagup NO_2 \\ \diagdown CH_3\end{array}\right)$$

Натриевая соль нитроэтана реагирует с хлористым фенилдиазонием с образованием азосоединения [70]

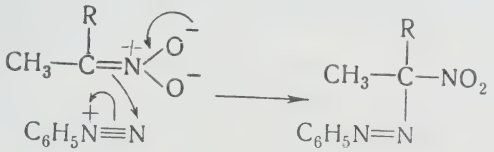
$$CH_3-CH=NOONa + C_6H_5N_2Cl \longrightarrow C_6H_5N=N-CH\begin{array}{l}\diagup NO_2 \\ \diagdown CH_3\end{array} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons C_6H_5NH-N=C\begin{array}{l}\diagup NO_2 \\ \diagdown CH_3\end{array}$$

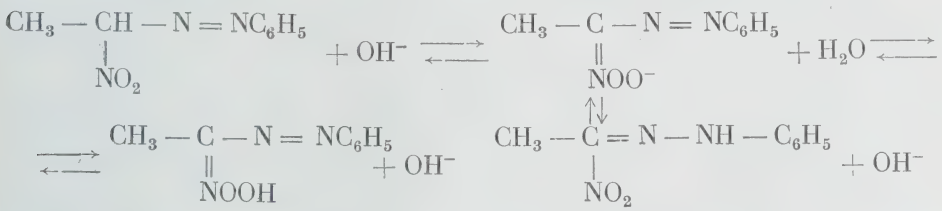
С полигалоидированными арилдиазониями при этом образуются дисазосоединения



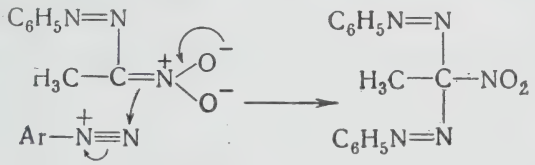
Тот факт, что истинные нитросоединения не реагируют с диазосоединениями, а нитроновые кислоты или их соли реагируют с образованием азопроизводного истинного нитросоединения (это абсолютно точно для азосочетания вторичных нитропарафинов или для второго азосочетания первичных нитросоединений; нет оснований полагать, что первое азосочетание первичных нитропроизводных протекает как-то иначе), свидетельствует в пользу представления о течении реакции азосочетания с перенесением реакционного центра



В случае 2-нитропропана ($R = CH_3$) реакция на этом и заканчивается. Если $R = H$, то имеет место таутомеризация

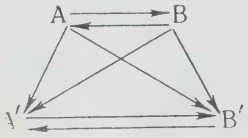


Образовавшийся анион способен к новому азосочетанию с достаточно активной диазосоставляющей



Если же диазосоединение недостаточно активно, то реакция останавливается на первой стадии, причем продуктом ее является гидразон, в сторону которого, как наименее кислого, смещается таутомерное равновесие.

В области алифатических нитросоединений удается наблюдать все возможные пути возникновения двух рядов производных в соответствии с наиболее полной схемой VII



(Схема VII)

Переход $A \rightleftarrows B$ — это таутомерное превращение; $A \rightarrow A'$, например, восстановление нитросоединения в амин

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3NH_2;$$

$B \rightarrow B'$ — метилирование ациформы диазометаном

$$R - CH = NOOH + CH_2N_2 \rightarrow R - CH = NOOCH_3 + N_2;$$

$A \rightarrow B'$ — образование соли из нитросоединения

$$CH_3 - NO_2 + NaOH \rightleftarrows CH_2 = NOONa + H_2O;$$

$B \rightarrow A'$ — образование азопроизводного из ациформы

$$R - CH = NOOH + C_6H_5N_2OH \rightarrow R - CH(NO_2)N = NC_6H_5;$$

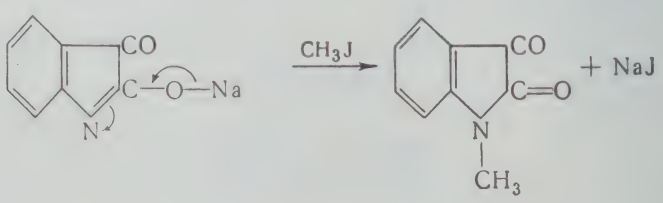
$A' \rightleftarrows B'$ — таутомерное превращение азопроизводного

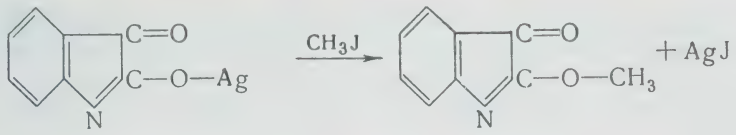
$$\begin{array}{c} R - CH - NO_2 \\ | \\ N = NC_6H_5 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} R - C = NOOH \\ | \\ N = NC_6H_5. \end{array}$$

Итак, двойственная реакционная способность таутомерных веществ не выражается только простой схемой I. Возможны другие разнообразные пути возникновения двух рядов производных, в основе которых лежит действие двух факторов: таутомерного равновесия веществ, каждое из которых способно к независимому реагированию, и наличия сопряженных связей в молекулах каждой из форм, что придает им способность реагировать двойственно — с перенесением реакционного центра и без этого.

По какому из возможных путей идет образование производных в каждом конкретном случае — вопрос, выяснение которого дело будущего. Иногда мы это знаем. Примеры подобного рода были приведены выше. Во многих случаях суждение на этот счет может быть сделано лишь предположительно. В большинстве случаев, однако, ответа на этот вопрос пока нет.

Еще совсем мало изучены факторы, определяющие течение реакции с перенесением реакционного центра или без этого. Мы имеем в этой области лишь отдельные наблюдения и частные обобщения. Так, сравнение реакционной способности солей щелочных металлов и серебряных и ртутных производных двойственно реагирующих веществ применительно к реакциям алкилирования галоидными алкилами позволило высказать предположение, что чем более полярна связь O—Me, тем сильнее тенденция к перенесению реакционного центра к углероду в реакции алкилирования. Это видно из сравнения алкилирования серебряной и натриевой солей изатина и подобных соединений



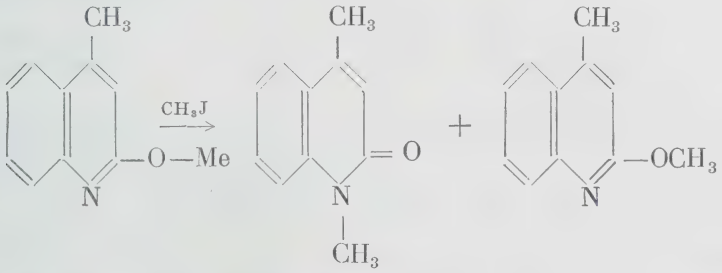


Тот же вывод можно сделать из сравнения выходов С- и О-метоксиметилирования энолятов дифенилпропиомезитилена [71]. Из приведенных ниже данных видно, что чем более электроположителен металл, тем выше выход С-метоксиметилированного производного:

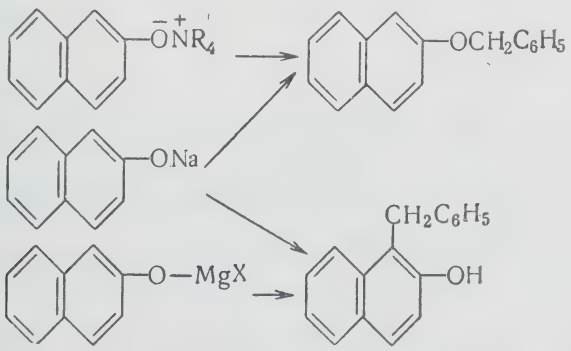
	Mg	Li	Na
С-метоксиметилированное производное	25	38	47
О-метоксиметилированное производное	75	26	8

(реакция в бензольном растворе)

Далее, по наблюдениям Брэди и Якобовича [72], при метилировании 2-оксилепидина иодистым метилом в среде метилового спирта в присутствии алкоголята металла

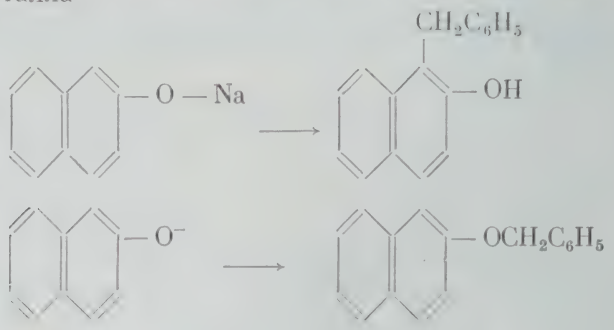


выходы метилированных производных $N-CH_3$ / $O-CH_3$ возрастают в ряду $Na^+ < K^+ < \overset{+}{N}R_4$ в следующем отношении: 4,5 : 10,8 : ∞. С другой стороны, по наблюдениям А. Н. Несмеянова, В. А. Сазоновой и Е. И. Васильевой [71], эноляты дезоксибензоина, дифенилпропиофенона и дифенилпропиомезитилена и четвертичных аммониев, преимущественно перед соответствующими энолятами щелочных металлов и магния, бензоилируются и метоксиметилируются по кислороду без перенесения реакционного центра. По данным А. Н. Несмеянова и В. А. Загоревского [73], β-нафтоляты четвертичных аммониев также алкилируются (бромистым бензилом) главным образом по кислороду. Между тем магниевые β-нафтоляты алкилируются в тех же условиях преимущественно по углероду, а натриевые — в равной мере по углероду и кислороду

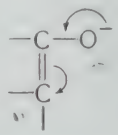


Особенно резко отличаются тетраметиламмониевый и натриевый эноляты ацетоуксусного эфира в реакции с хлористым бензоилом. Тетраметиламмониевое производное бензоилируется только по O (в смеси эфира и спирта), а натриевое — только по C (как в эфире, так и в других растворителях).

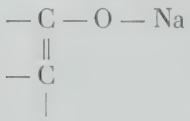
Этот результат, на первый взгляд неожиданный, может быть сопоставлен с давно известными фактами, примером которых является алкилирование фенолята натрия, по Кляйзену, в углеводородных растворителях, проходящее по углероду, с перенесением реакционного центра, а в спирте — по кислороду. Оба ряда фактов указывают на то, что энолят-анион алкилируется или ацилируется в этих реакциях преимущественно, если не исключительно, по кислороду, а для алкилирования с перенесением реакционного центра к углероду нужна недиссоциированная молекула энолята металла



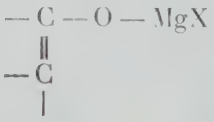
Таким образом, система



в этой серии опытов неожиданно менее способна к перенесению реакционного центра, чем



или особенно



и результаты двух серий опытов (стр. 687—688) находятся в видимом противоречии. Другой вывод, который делают Несмеянов и Загоревский из сравнения действия разных алкилирующих и ацилирующих реагентов на β-нафтоляты металлов, таков, что чем более электрофилен такой реагент, тем более он склонен реагировать по кислороду.

Уже было упомянуто, что трифенилхлорметан, реагируя с хлормеркурацетальдегидом, образует только 3, 3, 3-трифенилпропионовый альдегид

$$ClHg - CH_2 - CHO + (C_6H_5)_3CCl \rightarrow (C_6H_5)_3C - CH_2 - CHO + HgCl_2.$$

Алкилирование идет по С. В то же время единственным продуктом, обнаруженным в реакции того же ртутноорганического вещества с три-пара-нитротрифенилбромметаном, был продукт

$$CH_2 = CH - O - C(C_6H_4NO_2)_3,$$

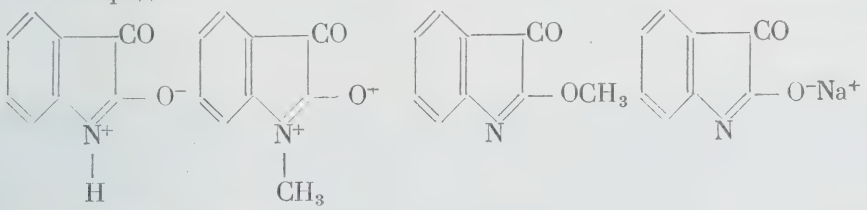
образующийся с перенесением реакционного центра.

Реакция трифенилгалоидметана с фенолятом натрия дала смесь продуктов О- и С-алкилирования, в то время как три-пара-нитротрифенилбромметан алкилировал фенолят натрия исключительно по О, без перенесения реакционного центра. 2,4-Динитробромбензол также алкилирует β-нафтол только по кислороду. Таким образом, поскольку дело касается реагента, атакующего металлическое производное типа кетоэнольной системы, дело складывается таким образом, что более электрофильные реагенты реагируют быстрее с кислородом, чем с углеродом, независимо от того, происходит при этом реакция с перенесением реакционного центра или без него.

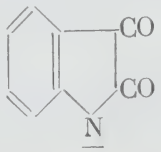
Все это соответствует такой картине:

В системе $\begin{array}{c} -C-O^- \\ \| \\ -C \\ | \end{array}$ вне реакции заряд сосредоточен в основном на кислороде. Это следует из упомянутого выше сходства спектров поглощения энолятов металлов и алкиловых эфиров энолов. Аналогично и в системе $\begin{array}{c} -C-O^- \\ \| \\ -N \end{array}$ заряд (а в неионизированных металлопроизводных — атом металла) находится у кислорода и не разделен в существенной степени с азотом. Система связей лактама $\begin{array}{c} -C=O \\ | \\ -NH \end{array}$, повидимому, вовсе не осуществляется; вместо нее существует система $\begin{array}{c} -C-O^- \\ \| \\ -\overset{+}{N}H \end{array}$.

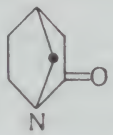
Исследование спектров поглощения важнейших лактим-лактамов, например изатина [74], показало далеко идущее сходство спектров и, следовательно, распределения электронной плотности как у самих лактим-лактамов (имеющих лактамное строение), так и их щелочных солей и N- и О-производных. Это возможно лишь при следующем распределении связей и зарядов:



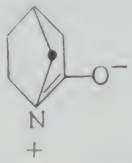
Если бы строение аниона отвечало формуле



то он резко отличался бы по спектральным характеристикам от остальных форм. Свидетельством в пользу «бетаинного» строения лактамов служит также неспособность существования бициклических систем

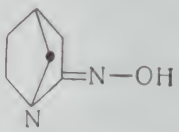


многократно проверенная Несмеяновым и Толстой, а также и ранее известная из литературы [75]. Она, естественно, объясняется невозможностью смещения связей в форму



вследствие невозможности возникновения кратной связи в голове бициклического моста (правило Бредта).

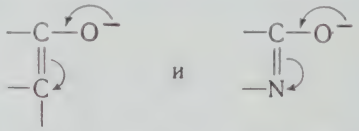
Между тем оксимы такого рода бициклических структур существуют



В них азоту уже нет необходимости становиться аммониевым и тем самым делать структуру невозможной.

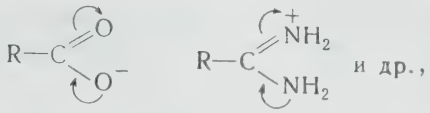
В соответствии со сказанным следует считать, что металлические производные лактим-лактамов или кетоэнолов имеют лактимное или, соответственно, энолятное строение[1].

Это заключение не противоречит распространенному представлению о распределении ионного заряда в подобных системах между атомами кислорода и азота (углерода) в соответствии со схемами



Нет никаких оснований утверждать, что на атоме кислорода фиксирован полный ионный заряд, а на атоме углерода (азота) совсем нет эффективного отрицательного заряда. Напротив, есть много оснований полагать, что заряд распределен между концами триады в соответствии с приведенными схемами. Подобное распределение заряда приводит к полной выравненности в симметричных системах типа

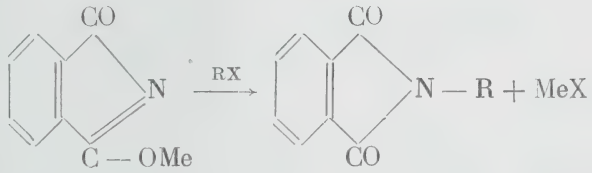
[1] Лишь ртутные производные типа приведенных выше меркурированных оксосоединений или такие, как ртутная соль циануровой кислоты, являются кетонными (альдегидными) или лактамными производными, содержащими связь C — Hg или N — Hg.



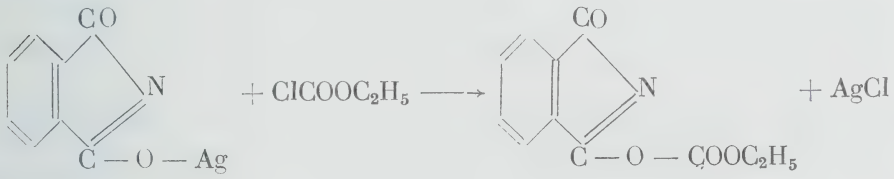
в которых на концах триады находятся атомы одного и того же элемента. Однако в анионах энолов или лактимов, где на концах триады находятся атомы элементов, существенно отличающихся по электроотрицательности (кислород и азот, кислород и углерод), распределение заряда не может быть симметричным, и он в основном сосредоточен на более электроотрицательном кислороде. В момент атаки электрофильного реагента по углероду или азоту происходит значительное перераспределение электронной плотности. Поэтому направление и скорость реакции должны определяться не столько величиной эффективного заряда на углероде (азоте) — он может быть во всех случаях только небольшим, — но способностью сопряженной системы к необходимому для реакции перераспределению электронной плотности.

Исход реакций солей кетоэнолов или лактим-лактамов определяется действием нескольких основных факторов, каждый из которых способствует более быстрому протеканию или О- или С-реакции.

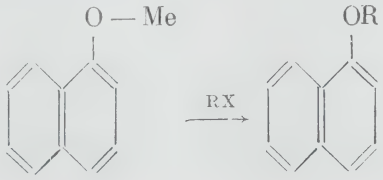
Строение кетоэнола или лактим-лактама оказывает существеннейшее влияние на направление реакции алкилирования или ацилирования металлических производных. По склонности к С- (или, соответственно, N-) реакциям таутомерные вещества этого типа можно расположить в ряд, на одном конце которого будут находиться такие вещества, как, например, фталимид, соли которого почти во всех случаях алкилируются или ацилируются по N



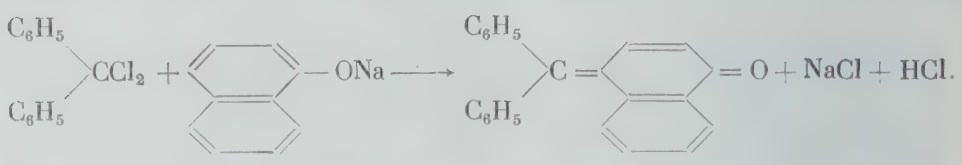
и лишь серебряная соль (но не натриевая) с хлоругольным эфиром образует О-ацилированное производное [76]



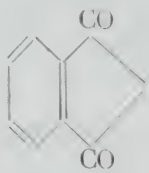
На противоположном конце этого ряда находятся такие вещества, как α-нафтол, для которых алкилирование и ацилирование солей почти всегда протекает по кислороду



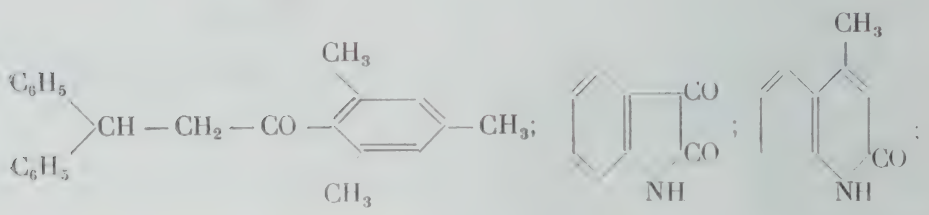
Примеры С-реакций весьма немногочисленны: реакция Кольбе, алкилирование нафтолята натрия хлористым бензилом, действие на него бензофенонхлорида [77]

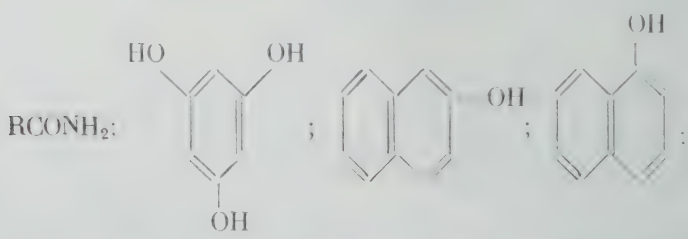


Обсуждаемые в настоящей статье кетоэнолы и лактим-лактамы расположатся в этом ряду примерно следующим образом:



$CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и др.





Соли фталимида, как упоминалось, способны почти исключительно к N-реакциям. Соли ацетоуксусного эфира и подобных кетоэнолов образуют при алкилировании и ацилировании преимущественно С-производные. О-производные получаются при реакции натриевых солей с хлорметиловым или хлоругольным эфирами, пиридиниевой соли с хлористыми ацилами в среде пиридина (реакция Кляйзена) и при некоторых реакциях алкилирования и ацилирования серебряных или медных солей.

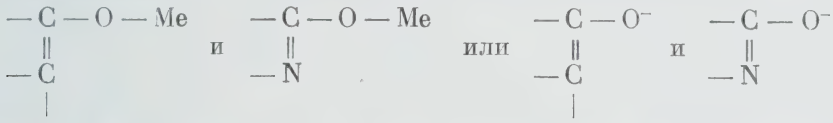
Щелочные и магниевые соли веществ типа дифенилпропиомезитилена алкилируются галоидными алкилами по С-, но с хлорметиловым эфиром (более электрофильным) образуют и С-, и О-производные. То же наблюдается и при бензоилировании этих солей. Соли изатина и других лактим-лактамов (включая нециклические амиды кислот) способны к N- и О-алкилированию в зависимости от природы металла и реагента. При этом натриевые соли преимущественно алкилируются галоидными алкилами по N, а серебряные по О. Натриевая соль α-оксиленидина, однако, образуют с иодистым метилом уже около 20% О-производного [72].

Флороглюциннатрий или калий алкилируются иодистым метилом или этилом также преимущественно по С. Однако всегда при этом наблюдается

и одновременное О-алкилирование, которое в определенных условиях становится предпочтительным [78].

Алкилирование солей β-нафтола, как указывалось, в существенной степени зависит от металла и реагента. При этом с простыми галоидными алкилами всегда наблюдается О-алкилирование. С бромистым бензилом или хлористым аллилом в определенных условиях преобладает С-алкилирование [73].

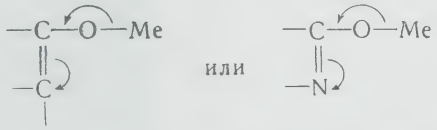
Наконец, как уже отмечалось, соли α-нафтола склонны почти исключительно к О-реагированию. Таким образом, в приведенном выше ряду, при переходе от первого члена к последнему, системы



все менее склонны к реагированию с перенесением реакционного центра.

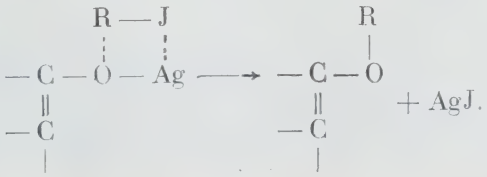
Следующими важными факторами, определяющими направление реакции солей кэтоэнолов и лактим-лактамов, несомненно, являются природа действующего реагента и характер связи металла с кислородом, определяемый в свою очередь природой металла и условиями среды.

При реакции с относительно слабыми электрофильными реагентами, такими, как галоидные алкилы, справедливо положение, высказанное в начале этого раздела: чем электроположительнее металл, тем скорее протекает С-реакция (соответственно, N-реакция) с переносом реакционного центра. Другими словами, чем более «подающей» оказывается связь О — Ме



тем скорее протекает реакция на противоположном конце сопряженной системы связей. В наибольшей степени этот эффект наблюдается у солей четвертичных аммониев (в любых средах) или у щелочных солей в водных или спиртовых растворах, где реагируют ионы

При переходе к менее электроположительным металлам, особенно в непроводящих средах или в таких, в которых соли этих металлов нерастворимы, С-реакция (с переносом реакционного центра) становится менее выгодной. С ней начинает конкурировать О-реакция. В случае серебряных солей О-реакция становится преобладающей. Возможно, что в таких случаях снижение энергии активации О-реакции обусловливается также наличием дополнительного взаимодействия металла и галоида



Серебряные соли кетоэнолов, лактим-лактамов и амидов кислот алкилируются галоидными алкилами по кислороду. Так же медная соль ацетоуксусного эфира бензоилируется по О.

Картина существенным образом меняется при переходе к сильно электрофильным реагентам. В случае реакции щелочной или четвертичной аммониевой соли с катионом или сильно электрофильной молекулой реакция совершается по кислороду. Она протекает, подобно рекомбинации ионов, с малой энергией активации и, естественно, обгоняет более медленную реакцию С-алкилирования или ацилирования. Аналогично реагирует натриевая соль ацетоуксусного эфира с хлорметиловым или хлоругольными эфирами или четвертичная аммониевая соль дезоксибензоина с хлорметиловым эфиром. В этих реакциях, чем более ионизирована связь О — Ме, тем скорее совершается О-реагирование. На первом месте здесь, естественно, оказываются соли четвертичных аммониевых оснований, связь которых с кислородом при всех условиях может быть только чисто ионной.

При переходе к менее ионизированной связи О — Ме, как, например, в случае энолята щелочного металла или в еще большей степени магния в растворителе с малой диэлектрической постоянной, реагирует незаряженная молекула;

$$\begin{array}{c} -C-O-Me \\ \| \\ -C \\ | \end{array}$$

устраняется причина резкого снижения энергии активации при реакции по кислороду, а шансы реакции по кислороду и по углероду выравниваются: и, более того, реакция по С может получить преобладание, ибо ничто не препятствует встрече атакующей электрофильной молекулы с С, а у О имеется препятствие в виде положительного атома металла. Между тем пара электронов, необходимая для осуществления связи с атакующим электрофильным реагентом, легко доставляется по системе $\sigma\pi$-сопряженных связей. В наибольшей степени этот эффект наблюдается у солей тяжелых металлов. Медная соль ацетоуксусного эфира, в отличие от натриевой соли, ацилируется хлоругольным эфиром по углероду [79]. Также по углероду реагирует эта соль с хлорметиловым эфиром [80].

Таким образом, кроме ряда двойственно реагирующих веществ, написанного выше, необходимо учитывать ряд металлов (он, повидимому, совпадает с рядом электроотрицательности) и ряд реагентов. Для алкилирующих реагентов может быть написан приблизительно следующий ряд электрофильности:

$$[RJ;\ R_2SO_4;\ CH_2=CH-CH_2Cl;\ C_6H_5CH_2Br;]\ CH_3OCH_2Cl;$$

$$(C_6H_5)_2CCl_2;\ (C_6H_5)_3CCl;\ (NO_2C_6H_4)_3CBr.$$

Для ацилирующих реагентов:

$$RCOCl;\quad ClCOOC_2H_5;\quad RCO\overset{+}{N}\!\!<\!\!\Big]\,Cl^-$$

Наблюдаемые закономерности можно суммировать следующим образом:

1. Если связь О — Ме сильно ионизирована, а реагент является катионом или сильно электрофильной молекулой, то протекает быстрая О-реакция. Сюда относятся О-ацилирование, по Кляйзену, другие О-реакции аммониевых солей с сильно электрофильными реагентами, О-ацилирова-

ние натриевого производного ацетоуксусного эфира хлоругольным эфиром и др.

2. Если реагент также сильно электрофилен, но связь O — Me не ионизирована или ионизирована слабо, то O-реакция протекает медленнее; начинает преобладать C-реакция с переносом реакционного центра. Так протекает реакция медной соли ацетоуксусного эфира с хлорметиловым или хлоругольным эфирами.

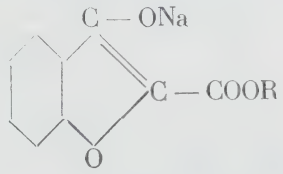
3. Тот же результат наблюдается и в обратном случае, когда реагент малоэлектрофилен, но связь O—Me сильно ионизирована. Это — реакции алкилирования галоидными алкилами натриевых солей лактим-лактамов и кетоэнолов, лучше — в проводящих средах, или соответствующие реакции ацилирования (бензоилирование).

4. Наконец, при неионизированной связи O — Me и слабо электрофильном реагенте вновь имеет место O-реакция, на этот раз медленная, возможно, по типу приведенного выше четырехчленного переходного комплекса. Сюда относится, например, O-алкилирование галоидными алкилами серебряных солей лактим-лактамов и кетоэнолов.

Необходимо иметь в виду, что та или иная степень электрофильности реагента в реакциях алкилирования или ацилирования солей двойственно реагирующих веществ зависит также и от природы этих последних. Так, при алкилировании или ацилировании солей фталимида все реагенты ведут себя, как слабо электрофильные. С калиевой солью фталимида они вступают в реакцию по азоту. Хлоругольный эфир с серебряной солью реагирует по кислороду, опять-таки как слабо электрофильный реагент.

В случае β-нафтола, находящегося на противоположном конце ряда, все реагенты ведут себя, как сильно электрофильные. В соответствии с этим соли аммония алкилируются преимущественно по O, соли натрия — и по O, и по C, а соли магния и цинка — только по C. При этом O-реакция с солями щелочных металлов распространяется также на такие реагенты, как иодистый метил или диметилсульфат, которые ведут себя в этом случае, как сильно электрофильные реагенты.

Для остальных веществ переход от сильно электрофильных реагентов к слабым совершается в том или ином месте ряда в зависимости от природы двойственно реагирующего вещества. Так, с натриевым производным ацетоуксусного эфира и подобных кетоэнолов и галоидные алкилы, и диметилсульфат реагируют, как слабо электрофильные реагенты с образованием C-производных. Однако в реакциях натриевого производного



диметилсульфат, в отличие от иодистого метила, алкилирует кислород и этим демонстрирует свою большую в данном случае электрофильность [81]. Хлористый бензоил для натриевого производного ацетоуксусного эфира — реагент еще слабо электрофильный — бензоилирует по углероду (хотя триметиламмониевую соль уже бензоилирует по кислороду), но для натриевого производного нафтола тот же хлористый бензоил достаточно сильно электрофилен, чтобы ацилировать по O.

Таким образом, приведенные выше ряды веществ и реагентов образуют как бы скользящие шкалы, которые для каждого вещества

устанавливаются в определенном положении одна относительно другой. Так, для фталимида шкала реагентов занимает крайнее левое положение (все реагенты мало электрофильны). Она постепенно смещается вправо по мере перехода от фталимида к следующим по ряду веществам и занимает крайнее правое положение для нафтолов (все реагенты сильно электрофильны). То же относится и к металлам.

Итак, простая схема 1, принятая в теории таутомерии в первой половине нашего века, оказалась отвечающей лишь одному из возможных путей образования двух рядов производных. Способность к двойственному реагированию — явление, несравненно более широкое, чем таутомерия. Последняя является лишь его частным случаем, поскольку самое возникновение наиболее важных и распространенных видов таутомерии обязано способности молекул таутомерных веществ к двойственному реагированию: взаимное превращение таутомеров, по крайней мере на одной из стадий, протекает с перенесением реакционного центра. Вместе с тем известно очень большое число примеров, когда двойственное реагирование возникает независимо от таутомерии; оно обязано своим возникновением не таутомерии, но наличию в молекулах этих веществ системы атомов с сопряженными связями и способностью этих систем к реагированию с перенесением реакционного центра (по типу 1 — 4).

Задачей ближайшего времени является дальнейшее более глубокое изучение реакционной способности сопряженных систем, выяснение факторов, определяющих течение реакций с перенесением реакционного центра и без этого, влияния строения реагирующей органической молекулы, характера сопряженной системы, природы реагента, условий и среды реакций. Что же касается реакционной способности таутомерных веществ, то состояние наших знаний в этой области теперь таково, что мы можем ясно сформулировать, в чем заключается их специфика, каковы возможные пути реагирования, что́ в этой области мы знаем достоверно и какие вопросы еще подлежат выяснению. Многие из них, недавно казавшиеся решенными, были решены неверно, и это требует постановки новых исследований, пути которых можно наметить. В предстоящих работах по изучению реакционной способности таутомерных веществ должны сыграть выдающуюся роль кинетические методы исследования. Они помогут выяснить, по каким путям в определенных конкретных случаях возникает двойственное реагирование, каковы механизмы образования производных и каковы факторы, определяющие скорость взаимного превращения и реагирования таутомерных форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров. ЖРХО, **9**, 38—76 (1877); Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322—349.
2. C. Larr. Ber., **18**, 648 (1885); **19**, 730 (1886).
3. L. Claisen. Ann., **291**, 25 (1896).
4. W. Wislicenus. Ann., **291**, 147 (1896).
5. K. H. Meyer. Ann., **398**, 64—65 (1913).
6. L. Knorr. Ann., **293**, 88 (1896).
7. П. П. Шорыгин. Успехи органической химии. М.—Л., ГХТИ, 1932, стр. 71.
8. А. Е. Чичибабин с сотр. ЖРФХО, **53**, 193, 213 (1921); **58**, 400, 406, 421 (1926); Ber., **54**, 814, 822 (1921); **55**, 998 (1922); **57**, 2092 (1924); **58**, 1704, 1708, 1712 (1925); **59**, 2048, 2055 (1926); **60**, 1607 (1927).
9. L. Knorr. Ann., **306**, 332 (1899).
10. Ch. Ingold, I. F. Thorpe. Some new aspects of tautomerism. 1923. Цит. по Дж. Бекер. Таутомерия. М., ОНТИ, 1937, стр. 11.

11. W. Hückel. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Leipzig, 1949, стр. 205 и др.
12. L. Claisen, E. Haase. Ber., **33**, 1242, 3778 (1900).
13. L. Claisen. Ann., **422**, 223 (1925).
14. A. Michael. J. prakt. Chem. [2], **37**, 486 (1888); **46**, 189 (1892).
15. W. Hückel, l. c., стр. 287.
16. F. Arndt, C. Martius. Ann., **499**, 262, прим. 1; B. Eistert. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. N. F. **40**, 126 и сл. (1938).
17. Дж. Бекер. Таутомерия. Русск. пер. М., ОНТИ, 1937.
18. H. Henecka. Chemie der beta-Dicarbonylverbindungen. Springer Verlag, 1950, стр. 33.
19. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. Б. Ландор. ДАН СССР, **63**, 395 (1948); А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова. Изв. АН СССР, ОХН, 422 (1949); А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. И. Васильева. Изв. АН СССР, ОХН, 78 (1952).
20. А. Н. Несмеянов. Уч. зап. МГУ, **132**, 5 (1950).
21. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко. Изв. АН СССР, ОХН, 63 (1947); ДАН СССР, **59**, 707 (1948); А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова. Изв. АН СССР, ОХН, 601 (1949); Уч. зап. МГУ, **132**, 44 (1950).
22. E. H. Farmer, C. D. Lawrence, J. F. Thorpe. J. Chem. Soc., 729 (1928).
23. Ph. C. Stevens. J. Am. Chem. Soc., **57**, 1112 (1935).
24. E. P. Kohler, H. Baltzly. J. Am. Chem. Soc., **54**, 4015 (1932); Wm. G. Joung, J. D. Koberts. J. Am. Chem. Soc., **66**, 2131 (1944); **68**, 1472 (1946).
25. J. Baudrenghien. Bull. Soc. chim. France [4], 31, 681 (1922).
26. Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов. Журн. общ. химии, **1**, 43 (1937); С. Л. Варшавский. ДАН СССР, **29**, 315 (1940).
27. A. M. Ward. J. Chem. Soc., 445 (1927).
28. J. Baker. Hyperconjugation. Oxford, 1952.
29. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин. ДАН СССР, **81**, 199 (1951).
30. D. L. Hill и др. J. Am. Chem. Soc., **74**, 5599 (1952).
31. K. Alder, H. Söll, H. Söll. Lieb. Ann., **563**, 75 (1949); А. Берлин, С. Шерлин. Журн. общ. химии, **8**, 16 (1938).
32. R. T. Arnold, R. W. Amidon, K. N. Dodson. J. Am. Chem. Soc., **72**, 2871 (1950); R. T. Arnold, J. F. Dowdall. J. Am. Chem. Soc., **70**, 2590 (1948); J. P. Bain. J. Am. Chem. Soc., **68**, 638 (1946).
33. O. Dermer, J. Hawkins. Ам. пат. 2524777; C. A., **45**, 2497a (1951); Амер. патент 2591239; C. A., **46**, 11248 (1952); W. Cresham, W. Grigsoy. Амер. патент 2493964; C. A., **44**, 4508 (1950).
34. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина. Изв. АН СССР, ОХН, 14 (1942).
35. O. Aschan. C., II, 953 (1918).
36. А. Е. Арбузов. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 463—464.
37. А. И. Пудовик, Б. А. Арбузов. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 522 (1949); Журн. общ. химии, **21**, 382, 1837 (1951).
38. P. L. Julian, W. L. Cist. J. Am. Chem. Soc., **57**, 2030 (1935).
39. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков. Изв. АН СССР, ОХН, 623 (1949).
40. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева. ДАН СССР, **95**, 117 (1954).
41. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов. ДАН СССР, **60**, 67 (1948).
42. Deasy. Chem. Rev., **36**, 145 (1945).
43. R. M. Dodson, W. P. Webb. J. Am. Chem. Soc., **73**, 2767 (1951); F. Bell, W. H. Huntes. J. Chem. Soc., 2903 (1950).
44. K. Auwers, F. Winternitz. Ber., **35**, 468 (1902); K. Auwers, O. Keil. Ber., **35**, 4211 (1902).
45. L. Herzig, F. Wenzel. Monatsh., **27**, 786 (1906); A. Spitzer. Monatsh., **11**, 104, 287 (1890); O. Margulies. Monatsh., **9**, 1046, 1049 (1888); **10**, 459 (1889).
46. J. Meisenheimer. Ann., **323**, 221 (1902); A. Hantzsch, J. Kissel. Ber. **32**, 3142 (1899) и др.
47. R. C. Fuson, M. D. Armstrong, S. B. Speck. J. Org. Chem., **7**, 297 (1942); R. C. Fuson, M. D. Armstrong, W. E. Wallace, J. W. Kneisley. J. Am. Chem. Soc., **66**, 681 (1944).
48. E. P. Kohler. J. Am. Chem. Soc., **52**, 4128 (1930).
49. W. C. Brown, M. S. Kharasch. W. R. Sprowes. J. org. Chem., **4**, 442—455 (1939).

50. М. И. Кабачник. Сб. «Проблемы механизма органических реакций». Киев, Изд-во АН УССР, 1954, стр. 126.
51. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова. Изв. АН СССР, ОХН, 163 (1953).
52. М. И. Кабачник. ДАН СССР, **83**, 407 (1952).
53. A. Lapworth. J. Chem. Soc., **85**, 30 (1904).
54. H. M. Dawson, J. St. Cartes. J. Chem. Soc., 2282 (1926).
55. C. M. Schwab. Handbuch der Katalyse, B. 7, Tl. I. Wien, 1943, стр. 45.
56. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров. ДАН СССР, **96**, 991 (1954).
57. Я. Л. Гольдфарб, О. Н. Сеткина, Я. Л. Данюшевский. Журн. общ. химии, **18**, 124, 132 (1948).
58. Я. Л. Гольдфарб, Я. Л. Данюшевский. ДАН СССР, **79**, 245 (1951); Изв. АН СССР, ОХН, 154 (1953).
59. O. Piloty с сотр. Ber., **31**, 452 (1898); **35**, 3093, 3101, 3113 (1902).
60. W. Charlton, J. C. Farl, J. Kenner, A. A. Luciano. J. Chem. Soc., 30 (1932).
61. J. N. Brönsted. Z. phys. Chem., A**169**, 32 (1934).
62. Н. А. Измайлов. Журн. физ. химии, **24**, 321 (1950).
63. М. И. Кабачник. ДАН СССР, **83**, 859 (1952).
64. K. H. Meyer. Ber., **47**, 826 (1914).
65. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе. ДАН СССР, **91**, 833 (1953).
66. М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1955).
67. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мастрюкова. Журн. общ. химии, № 2 (1955)
68. O. Dimroth, M. Hartmann. Ber., **40**, 4460 (1907); **41**, 4012 (1908).
69. A. Hantzsch, J. A. Kissel. Ber., **32**, 3145 (1898).
70. V. Meyer, Ambrül. Ber., **8**, 751, 1073 (1875); E. Bamberger, L. Frei. Ber., **36**, 3833 (1903).
71. А. Н. Несмеянов. В. А. Сазонова, Е. И. Васильева. Изв. АН СССР, ОХН, 85, 1952; ДАН СССР, **63**, 398 (1948).
72. O. L. Brady, J. Jekobovits. J. Chem. Soc., 767 (1950).
73. В. А. Загоревский. Диссертация (под руководством А. Н. Несмеянова), МГУ, 1954.
74. P. C. Ault, E. L. Hirst, R. A. Morton, J. Chem. Soc., 1653 (1935).
75. N. L. Leonard, C. Z. Schoemaker. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1876 (1949); F. S. Fancett. Chem. Rev., **47**, 219 (1950); L. Lukas. Coll. of czechslov. Chem. Commun., **10**, 148 (1938).
76. C. Heller, P. Jacobsohn. Ber., **54B**, 1107 (1921).
77. C. W. Clough. J. Chem. Soc., **89**, 773 (1906).
78. J. Herzig, F. Wenzel. Monatsh., **27**, 785 (1906).
79. E. Näf. Lieb. Ann., **266**, 110 (1891).
80. I. L. Simonsen, R. Storey. J. Chem. Soc., **95**, 2108 (1909).
81. K. Auwers. Ber., **45**, 994 (1912).

А. И. ШАТЕНШТЕЙН

ОБ ИЗУЧЕНИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В ОСНОВНЫХ И КИСЛЫХ СРЕДАХ

Если ознакомиться с тем, что известно относительно реакций изотопного обмена водорода в растворах [1], то можно сделать вывод, что они, как правило, относятся к числу кислотно-основных реакций, называемых протолитическими реакциями. Органические вещества, которые участвуют в обменных реакциях, в большинстве случаев представляют собой кислоты и основания, наиболее слабые из существующих.

Протолитические реакции в свою очередь принадлежат к классу гетеролитических реакций, т. е. к классу реакций, при которых химическая связь разрывается так, что оба электрона переходят к одному из атомов, ранее связанных друг с другом. Реакцию изотопного обмена водорода можно рассматривать как простейшую гетеролитическую реакцию замещения водорода — замещение его на дейтерий или тритий.

В органической химии гетеролитические реакции замещения водорода на другой атом или группу атомов занимают важное место. Они обычно протекают в растворе. К типу электрофильного замещения относят те реакции, которые вызываются действием реагентов, обладающих сродством к электрону, — электрофильных или электроноакцепторных реагентов. Таковы, например, реакции нитрования ароматических соединений, которые происходят при взаимодействии с ионами нитрония NO_2^+, реакции сульфирования, обусловленные ионами SO_3H^+. К другому типу гетеролитических реакций принадлежат реакции нуклеофильного замещения. Примером нуклеофильных или электронодонорных реагентов могут служить ионы NH_2^-, OH^- и CN^-, при участии которых осуществляются реакции замещения водорода на амино-, окси- и циан-группы.

Изучая реакционную способность органических соединений, пытаясь выразить ее количественно и выявить зависимость от строения веществ, химики обычно сравнивают скорость какой-либо реакции, например, реакции нитрования или бромирования, в ряду сходных соединений. Очевидно, что для того, чтобы сравнить поведение вещества при реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения водорода, приходится воспользоваться разными химическими реакциями, которые приводят к глубокому и каждый раз неодинаковому изменению строения молекулы. Кроме того, лишь в немногих случаях удается осуществить такие реакции, при которых проявляется как нуклеофильная, так и электрофильная реакционная способность одного и того же вещества.

В противоположность химическим реакциям замещения водорода, замещение водорода на его изотоп сопровождается минимальным изменением строения реагирующей молекулы. При этом, в отличие от химических реакций, свободная энергия системы мало изменяется. Поэтому измерение скорости и энергии активации обменной реакции наиболее непосредственно характеризует реакционную способность вещества. Это очень удобный способ для того, чтобы количественно сравнивать реакционную способность даже мало сходных между собой в химическом отношении веществ, выявить зависимость между реакционной способностью веществ и их строением, особенно отчетливо установить роль среды и влияние ее химических и физических особенностей на реакционную способность веществ. А надо сказать, что в органической химии на роль среды при обсуждении реакционной способности не всегда еще обращается надлежащее внимание.

Если принять, что есть много общего в закономерностях, охватывающих химические реакции замещения водорода и реакции изотопного обмена водорода (на что имеются указания в литературе), если считать, что реакции изотопного обмена водорода представляют собой своего рода простейшую модель более сложных химических реакций, то становится очевидным, что имеет большое принципиальное значение изыскание условий проведения реакций изотопного обмена водорода, при которых может проявляться как электрофильная, так и нуклеофильная реакционная способность одного и того же вещества.

Надо иметь также в виду, что круг химических реакций нуклеофильного замещения водорода довольно ограничен: лишь немногие вещества (например, ароматические полинитросоединения, азотистые гетероциклы) могут участвовать в органических реакциях указанного типа. Поэтому моделирование реакций нуклеофильного замещения водорода особенно важно. В литературе гораздо полнее изучены реакции электрофильного замещения водорода, в связи с чем авторы нередко склонны абсолютизировать закономерности, имеющие частное значение. Например, говорят о мета- и орто-, пара-ориентантах, не упоминая типа реакции, хотя мета-ориентанты при реакциях электрофильного замещения являются орто — пара-ориентантами при реакциях нуклеофильного замещения, и наоборот.

До самого недавнего времени реакции изотопного обмена водорода в С — Н-связях органических веществ были сравнительно мало изучены, хотя обмен именно в С — Н-связях имеет наибольшее значение для характеристики реакционной способности органических веществ. Такое положение объясняется тем, что обычно ученые пользовались в качестве растворителя и донора дейтерия тяжелой водой или дейтероалкоголем, которые способны вызвать изотопный обмен водорода в С — Н-связях только очень немногих веществ. В амфотерных растворителях, какими являются вода и спирт, лишь в порядке исключения углеводороды могут проявлять кислотные свойства или свойства оснований, тогда как это является необходимым условием для большинства обменных реакций в растворах. Следовательно, чтобы расширить число обменных реакций, надо, учитывая закономерности, присущие протолитическим реакциям [2], перейти от амфотерных растворителей к дейтерированным растворителям с сильно выраженными основными и кислотными свойствами, в которых будет более отчетливо выявляться кислотность и основность органических веществ. Но важно не только то, чтобы реакция изотопного обмена водорода происходила; нужно, чтобы она шла в растворе и чтобы можно было измерить ее скорость. Поэтому существенно, чтобы выбранные жидкости

не только служили донором дейтерия, но являлись бы хорошими растворителями тех органических веществ, в которых предполагают изучать изотопный обмен водорода.

Жидкий дейтероаммиак и жидкий бромистый дейтерий на которых мы остановились, удовлетворяют обоим условиям, так как, будучи основным и кислым растворителями, они хорошо растворяют органические вещества, включая и многие углеводороды [3].

Исследования обменных реакций с жидким дейтероаммиаком проводили Е. А. Израилевич совместно с М. И. Рихтер, П. Маночкиной, Л. Н. Васильевой, Н. М. Дыхно, а также студенты-дипломники С. Бейлина, И. Гридин, В. Грушина, Л. Петухова, М. Файвуш и А. Федулова [4—6, 10—15]; реакции изотопного обмена с бромистым дейтерием изучали Я. М. Варшавский, В. Р. Калиначенко и студенты С. Вайсберг, Г. Кац, Н. Панкратова [7, 9] и с фтористым дейтерием — Я. М. Варшавский и студентка З. Синицына [16].

Опыты полностью подтвердили правильность предпосылки о кислотно-основной природе реакций изотопного обмена водорода в растворах и показали реальную возможность проведения систематического исследования реакций изотопного обмена водорода в С — Н-связях разнообразных углеводородов и их производных в растворе [17]. Найдено, что скорость реакций изотопного обмена водорода резко повышается при катализе основаниями (амид калия в жидком дейтероаммиаке) и кислотами (бромистый алюминий в жидком бромистом дейтерии и трехфтористый бор в жидком фтористом дейтерии[1]), что согласуется с кислотно-основной природой этих реакций.

При действии тяжелой воды или дейтероалкоголя, даже при щелочном катализе и обычно в жестких условиях опыта, в обменных реакциях могут участвовать только те углеводороды, которые легко дают металлические производные (ацетилен, инден, флуорен), тогда как при катализе раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке уже при комнатной температуре быстро обмениваются на дейтерий атомы водорода в ароматических [4, 6, 8, 10, 12—14] и этиленовых [8, 11, 15] углеводородах, а в жестких условиях опыта обменивается часть атомов водорода даже в некоторых предельных углеводородах [8, 14]. Судя по предварительным опытам, водород в циклогексане обменивается при катализе бромистым алюминием в бромистом дейтерии [7] и трехфтористым бором в жидком фтористом дейтерии [16][2]. В ароматических углеводородах водород обменивается с бромистым и особенно легко с фтористым дейтерием в отсутствие катализатора [7, 9, 16].

Обменные реакции, протекающие в перечисленных классах углеводородов при действии нуклеофильных реагентов, прежде в литературе не были известны. Что касается изотопного обмена, вызванного электрофильными реагентами, то его осуществляли раньше при помощи дейтеросерной кислоты [18], но применение жидкого бромистого дейтерия позволяет избежать побочных химических реакций (окисления и сульфирования), которые часто сопутствуют изотопному обмену с дейтеросерной кислотой. Кроме того, хорошая растворимость углеводородов в бромистом

---

[1] Предполагается, что в присутствии галоидоводородов и ароматических углеводородов названные вещества реагируют с образованием карбониевых солей комплексных водородных кислот.

[2] В этой работе об отсутствии химических превращений судили только по сохранению после опыта постоянства температуры кипения, измеренной микрометодом; поэтому данные имеют предварительный характер. Не исключено, что в условиях опыта циклогексан изомеризуется в метилциклопентан.

дейтерии сделала доступным измерение скорости обменной реакции, протекающей в растворе, а не гетерогенно, как при работе с D_2SO_4. Это относится также и к обменным реакциям с жидким дейтероаммиаком, в котором хорошо растворимы ароматические и непредельные соединения.

Таким образом, впервые было начато систематическое измерение скорости (в некоторых случаях и энергии активации)[1] изотопного обмена водорода в C — H-связях многих органических соединений, притом, по возможности, параллельно в основной и в кислой средах, т. е. в условиях действия как нуклеофильного, так и электрофильного реагента.

Кислотно-основное равновесие в растворе зависит не только от структурных особенностей и заряда веществ, от силы кислоты и основания, участвующих в этом равновесии, от протолитических свойств растворителя. На равновесие влияет также диэлектрическая постоянная растворителя. Можно ожидать ускорения обменной реакции при повышении диэлектрической постоянной растворителя. Чтобы выявить эффект диэлектрической постоянной с большей убедительностью, следует сравнивать скорость изотопного обмена водорода в одних и тех же веществах с дейтерированными растворителями, из которых у растворителя с более высокой диэлектрической постоянной кислотные или основные свойства выражены в меньшей степени по сравнению с растворителем, обладающим более высокой диэлектрической постоянной. Такому условию удовлетворяют фтористый и бромистый дейтерий.

Диэлектрическая постоянная фтористого водорода почти в тридцать раз больше диэлектрической постоянной бромистого водорода (175 и 6 при −80°), но бромистый водород является более сильной кислотой, чем фтористый водород (константа ионизации последнего в воде равна $7 \cdot 10^{-4}$, тогда как бромистый водород ионизирован нацело).

Найдено [9, 16], что скорость обменных реакций, идущих в среде жидкого фтористого дейтерия, гораздо выше скорости реакций в жидком бромистом дейтерии.

Среда	Бензол	Толуол
DBr	$k_{20} = 4 \cdot 10^{-8}$ сек$^{-1}$;	$n = 4$ за 1500 час.
DF	$k_{25} = 9 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$;	$n = 5$ за 15 мин.

k — константа скорости, вычисленная по уравнению первого порядка; n — число атомов водорода, обменявшихся на дейтерий.

Из литературных данных известно [19], что электропроводность раствора антрацена в жидком фтористом водороде по величине приближается к электропроводности в том же растворителе типичного электролита — фтористого натрия. В недавно появившейся работе [20] сообщается, что даже раствор бензола в жидком фтористом водороде слабо проводит ток. Следовательно, во фтористом водороде ароматические углеводороды ионизированы, и поэтому вполне вероятно, что ускорение обменной реакции в этом растворителе[2] вызвано увеличением концентрации промежуточного реакционного комплекса, существующего в виде карбониевого иона[3].

---

[1] Например, энергия активации изотопного обмена водорода в бензоле и тетраметилэтилене при катализе раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке соответственно равна 16 и 15 ккал/моль [10, 15].

[2] Этот результат надо оценить как предварительный, потому что после завершения работы [16] было замечено, что по условиям приготовления фтористого дейтерия в нем мог присутствовать OF_2, относительно каталитической активности которого при обменных реакциях пока ничего не известно.

[3] Образование карбониевого иона при изотопном обмене водорода между антраценом и дейтеросерной кислотой (ДК > 84) недавно доказано оптическим методом [62].

Перейдем к обоснованию высказанного выше положения об общности закономерностей, охватывающих органические реакции нуклеофильного и электрофильного замещения водорода и реакции изотопного обмена водорода в органическом веществе с основным и кислым дейтерированным растворителем. В качестве примера рассмотрим влияние на органические и изотопные реакции заместителей в ароматическом кольце: нитрогруппы — электроноакцепторного заместителя и метильной группы — электронодонорного заместителя. В органической химии давно установлено [22, 23], что введение в ароматическое кольцо нитрогруппы благоприятствует нуклеофильному замещению водорода и затрудняет реакции электрофильного замещения водорода, тогда как метильная группа влияет противоположным образом. Мы убедились в том, что присутствие тех же групп аналогичным образом сказывается при замещении водорода на дейтерий соответственно в основной и в кислой среде. Так, при симметричном расположении нитрогрупп ароматическое кольцо настолько активируется по отношению к нуклеофильному замещению, что не только образуется пикриновая кислота при действии на симм. тринитробензол раствора едкой щелочи в присутствии феррицианида калия [21], но при взаимодействии с цианистым калием атом водорода в тринитробензоле замещается на группу CN [23], хотя ион CN^- является основанием гораздо более слабым, чем OH^-. В более жестких условиях при нагревании с твердым едким калием нитробензол превращается в нитрофенол [24]. Изотопный обмен водорода в симм. тринитробензоле происходит в дейтероалкоголе при катализе алкоголятом [25], тогда как водород в динитробензоле обменивается с заметной скоростью только с жидким дейтероаммиаком. Для мета-изомера константа скорости равна $1 \cdot 10^{-6} \cdot сек^{-1}$, а для пара-изомера — $4 \cdot 10^{-7} \cdot сек^{-1}$ при 50° [6].

Торможение нитрогруппой электрофильного замещения водорода бросается в глаза при сравнении скорости нитрования *n*-нитротолуола и 2,4-динитротолуола: вторая нитрогруппа снижает скорость нитрования в одинаковых условиях в 10 миллионов раз [26]. Торможение же нитрогруппой реакции изотопного обмена водорода иллюстрируется тем, что в опытах с жидким бромистым дейтерием не был отмечен обмен водорода в нитронафталине, за то время, когда в параллельных опытах с нафталином установлен обмен пяти атомов водорода [7, 9].

Остановимся на реакциях толуола. Из химии металлоорганических соединений известно [27], что в толуоле обычно металлируется метильная группа (например, получается бензиллитий), что указывает на бо́льшую подвижность атомов водорода в ней по сравнению с атомами водорода в ароматическом кольце толуола. В особых условиях (при нагревании толуола с этиллитием при 90—100°) удается, наряду с замещением водорода в метильной группе, наблюдать частичное замещение на металл атомов водорода в кольце [28]. Аналогично этому, с раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке, в первую очередь обменивается водород в метильной группе, но происходит также (со значительно меньшей скоростью) и изотопный обмен водорода в ароматическом кольце толуола. При этом его скорость в четыре раза меньше скорости обмена водорода в бензоле [8, 12, 14].

Относительная средняя скорость обмена водорода:

В бензоле	1
В толуоле:	
C_6H_5	0,25
CH_3	70

Эти данные свидетельствуют о дезактивирующем влиянии метильной группы на реакции нуклеофильного замещения водорода в кольце.

На облегчение реакций электрофильного замещения метильной группой указывает бо́льшая скорость нитрования толуола по сравнению с бензолом [29] и соответственно бо́льшая скорость изотопного обмена водорода в ароматическом кольце толуола с бромистым и фтористым дейтерием [9, 16].

Химические реакции электрофильного замещения водорода ограничены ароматическим кольцом и не распространяются на метильную группу. Атомы водорода последней также не обмениваются на дейтерий не только с бромистым дейтерием [7], но и в продолжительных опытах с гораздо более энергичным реагентом — раствором трехфтористого бора в жидком фтористом дейтерии [16].

Легко умножить примеры, подтверждающие, что реакции изотопного обмена водорода, проведенные в основной и кислой средах, и гетеролитические органические реакции нуклеофильного и электрофильного замещения водорода одинаковым образом зависят от природы полярного заместителя.

Общеизвестно, что введение в молекулу ароматического углеводорода электронодонорного и электроноакцепторного заместителя противоположным образом сказывается на распределении электронной плотности в ароматическом кольце — в одном случае повышая, а в другом снижая ее (неодинаково в разных положениях по отношению к заместителю) по сравнению с незамещенным углеводородом. Нуклеофильный реагент атакует атом углерода с наиболее низкой электронной плотностью, тогда как атака электрофильного реагента направлена туда, где наиболее повышена электронная плотность и наиболее вероятно присоединение реагента к атому углерода.

Механизм реакций изотопного обмена водорода в С—Н-связях органических соединений нельзя обсуждать вне связи с общим механизмом кислотно-основных процессов, а также с механизмом органических реакций, но, конечно, не следует также сбрасывать со счета специфику, присущую каждому типу реакций.

Из перечня, приведенного в самом начале доклада, видно, что реагентами, вызывающими известные органические реакции замещения водорода в растворе, как правило, являются ионы. В результате присоединения иона к молекуле органического вещества может образоваться промежуточный заряженный реакционный комплекс. В ряде случаев такие комплексы были обнаружены [29—32].

Следующая стадия замещения при химических реакциях состоит в отщеплении H^+ в случае электрофильного замещения водорода и H^- при нуклеофильном замещении водорода. Существование этих стадий при некоторых реакциях можно считать достаточно твердо установленным [21, 29, 33—37].

По простейшей схеме протолитической реакции, учитывающей только перенос протона (или дейтерона), первая стадия изотопного обмена в основной среде должна быть связана с отщеплением от молекулы органического вещества (кислоты) протона и присоединением его к молекуле растворителя или к другому основанию, находящемуся в растворе, т. е. с образованием карбаниона, а в кислой среде связана с присоединением к молекуле органического вещества (основанию) дейтерона растворителя или другой кислоты, присутствующей в растворе, т. е. с образованием карбониевого иона. Естественно, что первый процесс произойдет труднее, а второй легче, если у атома углерода имеется избыточный отрицатель-

ный заряд. Обратное будет справедливо, если у атома углерода понижена электронная плотность.

Изотопный обмен может осуществиться в результате перехода к карбаниону дейтерона из молекулы растворителя или перемещения протона из карбониевого иона к аниону растворителя (иону лиата).

В последнее время все более обоснованным становится представление о том, что в действительности протолитическая реакция происходит не по простейшей схеме переноса протона (дейтерона), а через образование промежуточного продукта присоединения кислоты к основанию, причем существенную роль играют водородные связи [38—40]. Когда рассматриваются столь слабые кислоты и основания, какими являются углеводороды, участвующие в реакциях изотопного обмена, особенно в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, возникновение ионных пар и неионизированных поляризованных комплексов более вероятно, чем образование свободных ионов. Последнее представляет собой предельный случай, который реализуется при взаимодействии с наиболее энергично действующими реагентами. Ему благоприятствует высокая диэлектрическая постоянная растворителя, как, например, в жидком фтористом дейтерии [16], дейтеросерной кислоте [62].

Можно предположить, что при реакциях изотопного обмена водорода в ароматических и гетероциклических соединениях, так же как при органических реакциях замещения водорода, получается промежуточный реакционный комплекс. Например, можно себе представить, что в жидком дейтероаммиаке промежуточный комплекс возникает благодаря присоединению (легче всего к атому углерода с пониженной электронной плотностью) иона NH_2^-, у атома азота которого имеются четыре свободных электрона. Одновременно возможно образование водородной связи между атомом водорода С — Н-связи и атомом азота. Комплексный ион будет ассоциирован с ионом аммония.

При химической реакции нуклеофильного замещения водорода на аминогруппу из отрицательно заряженного комплексного иона выделяется гидридный ион H^-. При реакции же изотопного обмена можно допустить перераспределение атомов водорода и дейтерия внутри комплексного иона с последующим отщеплением иона амида, в котором место одного из атомов дейтерия занял атом водорода. Весьма вероятно, что в этой реакции участвует дейтерированный растворитель, сольватирующий ион. Таким образом, в первом случае ион амида является химическим реагентом, входящим в состав образующегося вещества, тогда как во втором случае он катализирует реакцию и вновь возвращается в реакционную среду, правда, измененным по изотопному составу.

В чистом растворителе концентрация ионов амида очень мала, но она резко повышается при добавлении амида калия, ввиду чего растет концентрация промежуточного реакционого комплекса, и скорость обменной реакции повышается на много порядков. Такова одна из мыслимых схем реакции изотопного обмена водорода в растворе.

Согласно принятым в литературе взглядам [1], изотопный обмен водорода в С — Н-связях может происходить по одному из двух механизмов: ассоциативному или ионизационному. Первый, отождествляемый с электрофильным замещением, состоит в образовании промежуточного продукта из веществ, между которыми происходит обмен водорода. Считают, что для ассоциативного механизма типичен кислотный катализ, тогда как основной катализ характерен для ионизационного механизма, по которому изотопному обмену сопутствует промежуточное образование ионов.

Изложенная в докладе точка зрения отличается от такой трактовки механизма реакций изотопного обмена водорода. Очевидно, что стадия образования реакционного комплекса равновероятна при действии как электрофильного, так и нуклеофильного реагента. Поэтому нельзя согласиться с противопоставлением обменных реакций, идущих по ассоциативному и ионизационному механизму, а тем более с отождествлением ассоциативного механизма обмена и электрофильного замещения водорода. Образование ионов не находится в прямой зависимости от химической природы реагента. Так, при подходящих условиях при действии электрофильного реагента могут образоваться свободные ионы, как это происходит, например, при растворении ароматических углеводородов в жидком фтористом дейтерии и дейтеросерной кислоте (стр. 702).

При рассмотрении обмена водорода в С — Н-связях органических веществ в любых средах в первую очередь необходимо учитывать химическую природу реагента, вызывающего изотопную реакцию. От нее зависит проявление разных сторон реакционной способности органических веществ, которая нас интересует, когда мы изучаем реакции изотопного обмена водорода. При этих реакциях имеют значение кислотно-основные свойства органического вещества, которые определяются его строением, но обусловлены также химической природой атакующего реагента и особенностями реакционной среды.

В присутствии основного и кислотного катализатора водород в С — Н-связях может обмениваться очень быстро, поэтому деление обменных реакций на быстрые и медленные крайне условно.

Надо подчеркнуть, что хотя рассмотрение конкретных механизмов обменных реакций невозможно без правильного общего подхода к ним, но это лишь первый шаг к тому, чтобы понять, как же в действительности происходят реакции с теми или иными классами веществ при разных условиях. Так, например, каталитическое действие трехфтористого бора в жидком фтористом дейтерии или бромистого алюминия в жидком бромистом дейтерии при изотопном обмене водорода в С — Н-связях ароматических углеводородов, вероятно, объясняется образованием карбониевой соли комплексной кислоты бора и алюминия, типа $C_6H_6D^+BF_4^-$, $C_6H_6D^+AlBr_4^-$, указания на существование которых есть в литературе [20, 41, 42]. Обмен водорода в алкенах с длинной цепью атомов углерода при катализе раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке, повидимому, сопровождается миграцией двойной связи (см. стр. 710) и т. д. Достоверное установление механизмов конкретных обменных реакций составляет большую и важную задачу будущих исследований.

Изучение изотопного обмена с применением кислых и основных растворителей может служить, наряду с другими химическими и физическими методами, для исследования взаимного влияния атомов и групп атомов в молекулах органических веществ, поскольку распределение электронной плотности в молекуле определяет относительную скорость замещения водорода на его изотоп в разных частях молекулы и оно неодинаково сказывается в зависимости от того, участвует ли в реакции электронодонорный или электроноакцепторный реагент.

Распределение электронной плотности в изолированной молекуле и в реакционном комплексе, особенно образованном при участии энергично действующего электронодонорного или электроноакцепторного реагента, различно вследствие эффекта поляризации молекулы. Его роль может быть выявлена, если перейти от полярных молекул органических веществ, о реакциях которых говорилось выше, к молекулам неполярным и притом легко поляризующимся. К их числу относятся молекулы аромати-

ческих углеводородов, у которых подвижность электронного облака возрастает с увеличением числа связанных друг с другом колец.

Независимо от того, является ли реагент донором или акцептором электрона, вызванная им поляризация молекулы будет тем больше, чем последняя легче поляризуется. Поляризация же неполярной молекулы является условием ее гетеролитической реакции. Поэтому вместо отмеченного для полярных молекул противоположного влияния заместителей на реакционную способность веществ в кислой и основной средах, для неполярных и поляризующихся молекул при любом реагенте возможен параллелизм между относительной реакционной способностью и поляризуемостью. С этим согласуются экспериментальные данные относительно скорости реакций изотопного обмена водорода в бензоле, нафталине, фенантрене и дифениле, полученные в опытах, выполненных при 25° с раствором амида калия (0,02 н.) в жидком дейтероаммиаке [6, 10, 14] и с жидким бромистым дейтерием [7, 9] (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение скорости изотопного обмена и поляризуемости ароматических углеводородов

Углеводород	n_{20}^{D}	Константа скорости, сек$^{-1}$		
		$\alpha \cdot 10^{24}$	$ND_3 + KND_2$	DBr
Бензол	1,501	10	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Нафталин	1,582	18	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$ (α); $7 \cdot 10^{-5}$ (β)
Фенантрен	1,657	22	$> C_{10}H_8$	$> C_{10}H_8$
Бензол	1,501	10	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Дифенил	1,588	21	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	$(2 \cdot 10^{-4})$

Из перечисленных веществ только в молекуле бензола все связи равноценны. В молекулах полициклических углеводородов неодинаковы межатомные расстояния, неравномерно распределена электронная плотность у неравноценных атомов углерода. Так, например, в молекуле нафталина электронная плотность в альфа-положениях выше, чем в бета-положениях. Водород в нафталине замещается на хлор, бром, нитро- и сульфогруппу именно в альфа-положении. При изотопном обмене с бромистым дейтерием сильно различается скорость обмена разных атомов водорода в нафталине [9]. Поэтому соображение о влиянии поляризуемости на реакционную способность ароматических углеводородов, независимо от природы реагента, имеет смысл лишь как первое приближение.

Типичными представителями неполярных алифатических углеводородов являются этан, этилен и ацетилен. Отсутствуют прямые опыты по изотопному обмену водорода в этане в условиях, соответствующих рассматриваемым нами здесь. Однако опыты с другими насыщенными углеводородами указывают, что водород в них не обменивается, даже в очень жестких условиях, или же обменивается с большим трудом, что соответствует крайней инертности насыщенных углеводородов при химических реакциях с электронодонорными и электроноакцепторными реагентами.

При высокой концентрации раствора амида калия в жидком дейтероаммиаке, порядка 0,8 н., высокой температуре (120°) и продолжительности опыта, равной 500 час., удалось обменять три атома водорода в молекуле гептана [6, 15]. Изучение изотопного обмена водорода в насыщенных углеводородах разного строения в подобных условиях представляется важной задачей, поскольку относительно их реакционной способности по отношению к нуклеофильным реагентам почти ничего неизвестно.

Как уже отмечалось, изотопный обмен водорода в насыщенных углеводородах может происходить и при воздействии сильных электрофильных реагентов. Примерно 10%-ный раствор трехфтористого бора в жидком фтористом дейтерии при комнатной температуре за 300 час. вызывает почти полный обмен водорода в циклогексане на дейтерий, тогда как в отсутствие трехфтористого бора обмен едва заметен в опыте, в четыре раза более продолжительном [16].

Факт обмена водорода в насыщенных углеводородах[1] можно истолковать как следствие поляризации σ-связи исключительно энергично действующими электронодонорными и электроноакцепторными реагентами. При этом разветвление углеродной цепи, вероятно, должно сказываться противоположным образом.

Изотопный обмен водорода в этилене при катализе амидом калия в дейтероаммиаке происходит легче, чем в насыщенных углеводородах, но все же медленно [8]. Атомы водорода в ацетилене настолько подвижны, что они легко замещаются на металл и обмениваются на дейтерий уже при взаимодействии с раствором щелочи в тяжелой воде [47]. Таким образом, подвижность водорода в C — H-связи алифатического углеводорода в высокой степени зависит от того, образует ли атом углерода простую, двойную или тройную связь с другим атомом углерода, т. е. очень большое значение имеет тип гибридизации валентности углерода.

Уже более 80 лет назад В. В. Марковников [48] в своей классической диссертации «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» открыл правила присоединения галоидоводорода к несимметричным этиленовым углеводородам, характеризующие взаимное влияние атомов в молекулах этих углеводородов. Дополнительные закономерности были сформулированы другим известным русским химиком-органиком А. М. Зайцевым [49].

При прямом присоединении молекулы галоидоводорода к молекуле несимметричного ненасыщенного углеводорода галоид присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода, тогда как атом водорода присоединяется к тому атому углерода, который уже связан с большим числом атомов водорода. Если же оба ненасыщенных атома углерода связаны с одинаковым числом атомов водорода, но один из них соединен, кроме того, с метильной группой, то именно к этому атому углерода присоединяется галоид галоидоводородной кислоты (например: $CH_3CH=CH_2+HJ=CH_3CHJCH_3$; $CH_3CH=CHCH_2CH_3+HJ\rightarrow CH_3CHJCH_2CH_2CH_3$).

---

[1] По наблюдениям Д. Н. Курсанова с сотрудниками [43] и других авторов [18,44,45], сравнительно легко обменивается с дейтеросерной кислотой водород в углеводородах с третичным атомом углерода. Предполагается, что обменной реакции предшествуют стадия окисления водорода в метиновой группе, образование карбониевого иона и миграция катионного центра вдоль цепи атомов углерода. Заметим, что обычно понижение электронной плотности тормозит обмен в кислой среде (стр. 704). Считают [46], что замещение H на CH_3 повышает отрицательный заряд углерода. Это, повидимому, имеет значение при обмене водорода в углеводородах с третичным атомом углерода.

Эти правила представляют собой первые обобщения, касающиеся того типа взаимного влияния атомов в молекуле, который привлек к себе большое внимание ученых за последние двадцать лет и назван эффектом сверхсопряжения [50, 51], или, по А. Н. Несмеянову [52], эффектом σ, π-сопряжения, эффектом сопряжения простой и кратной связей, например: $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=C\!\!<$, $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C\equiv C-$. Наиболее простыми молекулами с двойной и тройной связями между атомами углерода, в которых мы встречаемся с эффектом σ, π-сопряжения, являются молекулы пропилена и метилацетилена.

В табл. 2 сопоставлены физические константы, характеризующие изменения, происходящие при последовательном замещении в молекуле этилена атомов водорода на метильные группы.

Таблица 2

Физические константы этилена и его гомологов

Вещество	Q, ккал/моль	I, э. в.	D, $\mu\cdot10^{18}$
$CH_2=CH_2$	32,8	10,62	0,00
$CH_3CH=CH_2$	30,1	9,84	0,34
$(CH_3)_2C=CH_2$	26,4	9,35	0,54
$(CH_3)_2C=CH(CH_3)$	26,9	8,85	0,47
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	26,6	8,30	0,00

По мере замещения водорода закономерно уменьшается Q — теплота гидрирования алкена. В процесс гидрирования вовлекаются π-электроны двойной связи. Поэтому величина ΔQ дает представление об изменении энергетического состояния π-электронов, сопутствующем возникновению системы σ, π-сопряжения. О том же говорит одновременное уменьшение потенциала ионизации I, выражающего в электрон-вольтах энергию, которую необходимо затратить для того, чтобы из молекулы алкена удалить π-электрон и превратить ее в положительно заряженный ион. Измерение дипольных моментов D несимметрично метилированных этиленов дает прямое указание на неравномерное распределение электронной плотности, которое проявляется и в химических реакциях таких молекул, например, в присоединении галоидоводорода согласно правилу Марковникова — Зайцева, замещении на металл водорода в аллильном положении [53].

Познакомимся теперь с тем, как интересующий нас эффект взаимного влияния атомов в молекулах метилированных этиленов сказывается на скорости изотопного обмена водорода при катализе раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке [15].

В молекуле пропилена с большой скоростью обмениваются три атома водорода, очевидно, метильной группы, которая составляет положительный конец дипольной молекулы. С меньшей скоростью обмениваются два атома водорода, последний же атом водорода в пропилене обменивается

очень медленно. Аналогично в изобутилене наблюдается быстрый обмен шести атомов водорода (в двух метильных группах) и медленно обменивается водород в метиленовой группе.

Приведенные результаты подтверждают, что наиболее подвижными являются атомы водорода в аллильном положении. Однако, если от изобутилена перейти к тетраметилэтилену, бездипольной молекуле, имеющей ту же группировку атомов, но построенной симметрично, то скорость обменной реакции резко уменьшается. Со значительно большей скоростью, чем в тетраметилэтилене, обменивается водород в триметилэтилене, молекуле несимметричной, полярной.

Таким образом, значение полярности молекулы при гетеролитической реакции изотопного обмена водорода вновь выступает отчетливо.

Сопоставим чисто ориентировочные значения констант скорости изотопного обмена водорода в метильной и метиленовой группах названных углеводородов при 25° и при концентрации раствора амида калия в жидком дейтероаммиаке, равной 0,02 н.

	Константы скорости обмена (сек$^{-1}$)	
	в CH_3	в CH_2
Пропилен	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Изобутилен	$7 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Триметилэтилен . .	$5 \cdot 10^{-5}$	
Тетраметилэтилен .	$1 \cdot 10^{-5}$	

Был изучен [8, 11, 15] изотопный обмен водорода не только в простейших этиленовых углеводородах, но и в углеводородах с длинной неразветвленной цепью атомов углерода и с двойной связью в первом ее звене, вплоть до цетена (алкена с 16 атомами углерода), и во всех случаях наблюдали полный обмен, средняя скорость которого падает с удлинением цепи. Параллельные опыты, выполненные с цетеном и с цетаном [15], показали, что в тех условиях, при которых в алкене обмениваются все атомы водорода, в алкане обмен практически отсутствует. Следовательно, обмен всех 32 атомов водорода в молекуле цетена обязан наличию одной двойной связи в молекуле. Но крайне трудно себе представить, чтобы влияние двойной связи распространялось столь далеко по цепи атомов углерода. Установленный [11] факт изомеризации этиленовых углеводородов при катализе амидом калия в жидком аммиаке подсказывает мысль о том, что обмен вызван миграцией двойной связи вдоль цепи атомов углерода. Для проверки правильности этого предположения выполнены опыты пока только с двумя углеводородами: $CH_2 = C(CH_3)\ CH_2C(CH_3)_2CH_3$ и $CH_2{=}CHCH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2CH = CH_2$, в которых имеются четвертичные атомы углерода, являющиеся барьером при изомеризации [54]. Опыты подтвердили, что на дейтерий обмениваются только атомы водорода, которые находятся в части молекулы, содержащей двойную связь и отделенной четвертичным атомом углерода.

Мы познакомились с тем, как при изотопном обмене водорода в алкенах проявляется тип взаимного влияния атомов в ненасыщенных соединениях, названный эффектом σ,π-сопряжения. Однако хорошо известно, что тот же эффект сказывается на химических реакциях и физических свойствах (дипольный момент, потенциал ионизации, теплота гид-

рирования, спектр поглощения) соединений, у которых место кратной связи занимает π-электронная система ароматического кольца $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Ar$. Примером таких соединений являются алкилбензолы, изученные в этом отношении подробнее многих других соединений [50, 51].

В начале доклада, когда обсуждалось влияние полярности молекулы на химические реакции и обмен, уже шла речь о толуоле. Метильная группа толуола (как и пропилена) составляет положительный конец дипольной молекулы, тогда как избыточный отрицательный заряд сосредоточен в кольце толуола (и у атома углерода метиленовой группы пропилена). В этом и выражается эффект σ, π-сопряжения, который, как мы убедились, обнаруживается, в частности, в том, что именно в C — H-связях метильной группы, находящихся в сопряжении с π-электронной системой ароматического кольца или с двойной связью, особенно быстро обменивается водород при щелочном катализе амидом калия в жидком дейтероаммиаке, тогда как действие электрофильного реагента направлено на ароматическое кольцо.

Очевидно, что электроотрицательность ароматического кольца повышается по мере замещения атомов водорода в нем на метильные группы, и углеводород становится все более сильным основанием. При этом к углероду кольца все легче присоединяется дейтрон (протон) или ион лиония. Так, если судить по кривым замерзания систем бромистый водород — углеводород, бензол не дает соединения с бромистым водородом при низкой температуре, тогда как кривые плавкости систем с толуолом и мезитиленом имеют максимум, что указывает на их взаимодействие с бромистым водородом [55]. По мере метилирования бензола растет сила углеводородов как оснований [56—59].

В цитированной работе [20] установлено, что константы диссоциации углеводородов в жидком фтористом водороде повышаются в последовательности: бензол ($8\cdot10^{-9}$), толуол ($2\cdot10^{-7}$), *м*-ксилол ($6\cdot10^{-6}$), мезитилен ($8\cdot10^{-3}$), гексаметилбензол ($4\cdot10^{-2}$). Поэтому, в соответствии с изложенным в докладе представлением о реакции изотопного обмена как кислотно-основном процессе, с увеличением числа метильных групп следует ожидать ускорения в кислой среде изотопного обмена атомов водорода кольца, оставшихся незамещенными на метильные группы. Действительно, если при комнатной температуре бензол, растворенный в бромистом дейтерии, в течение года обменивает два атома водорода, то в ароматическом кольце толуола (и других алкилбензолов) один атом водорода обменивается уже за 1 час, а в *м*-ксилоле и мезитилене все атомы водорода ароматического кольца замещаются на дейтерий еще значительно быстрее [9].

Как уже сказано выше, в опытах с кислыми растворителями обмен водорода в метильных группах отсутствует. Например, даже в длительном опыте с раствором в жидком бромистом дейтерии не был отмечен обмен водорода в гексаметилбензоле [9], тогда как при катализе раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке, несмотря на плохую растворимость в нем гексаметилбензола, в молекуле последнего обменялись все атомы водорода [14]. Это сопоставление убедительно свидетельствует о противоположной химической функции вещества при изотопном обмене водорода, проведенном в кислой и основной средах.

Общее число атомов водорода, обменивающихся на дейтерий в алкилбензолах (или других углеводородах, содержащих ароматическое ядро, связанное с алифатической группой), при катализе концентрированным

раствором амида калия (0,8 н.) при комнатной температуре даже в длительных опытах составляло сумму числа атомов водорода ароматического кольца и атомов водорода в альфа-положении

$C_6H_5C(CH_3)_3$— 5, $C_6H_5CH(CH_3)_2$— 6, $C_6H_5CH(CH_2CH_3)_2$— 6,
$C_6H_5CH_2CH_3$— 7, $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$—7, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3$—7,
$C_6H_5CH_3$—8, $C_6H_4(CH_3)_2$—10, $C_6H_3(CH_3)_3$—12,
$C_6H(CH_3)_5$—16, $C_6(CH_3)_6$—18,
α-$C_{10}H_7CH_3$—10, β-$C_{10}H_7CH_3$—10,
$C_6H_5CH_2C_6H_5$—12, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$—14,
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2C_6H_5$—14,
тетралин —8, флуорен —10 (см. работы [6, 8, 12, 14]).

Сравнение скорости изотопного обмена водорода в ароматическом кольце ряда соединений подтверждает, что во всех изученных случаях, где имеет место эффект σ,π-сопряжения, кольцо заряжено более отрицательно, чем в незамещенном ароматическом углеводороде. В согласии с высказанными соображениями о механизме изотопного обмена в кислом и в основном растворителях получается обращение последовательности относительной скорости обмена [9, 10, 12—14].

Таблица 3

Константы скорости обмена (сек$^{-1}$) при 25°

Вещество	Растворитель		
	$ND_3 + KND_2$ (0,02 н.)		DBr
	$k_{алифатич.}$	$k_{ароматич.}$	$k_{ароматич.}$
Бензол	—	$8{,}2\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-8}$
Дибензил	10^{-3}	$4{,}5\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$ *
Толуол	$5{,}6\cdot10^{-4}$ (0°)	$2{,}1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$ *
Тетралин	$5\cdot10^{-4}$ (α)	$4\cdot10^{-6}$	$> C_6H_5CH_3$
Нафталин	—	$6\cdot10^{-4}$	—

* Приближенное значение константы скорости обмена первого атома водорода.

Различия в скорости изотопного обмена водорода в ароматических кольцах толуола, этилбензола, изопропилбензола и трет. бутилбензола не были обнаружены ни при реакции с дейтероаммиаком [14], ни при реакции с бромистым дейтерием [9], хотя их можно ожидать, учитывая химическое поведение этих алкилбензолов [18, 51, 60]. Возможно, что точность опытов недостаточна, а также что нивелирующее влияние оказывает среда.

Таковы результаты опытов по изотопному обмену водорода в алкилбензолах, у которых с алифатическим атомом углерода связано только одно ароматическое кольцо. На основании химических исследований хорошо известно, что по мере замещения в метане атомов водорода на фенильные группы подвижность оставшихся атомов водорода сильно повышается: атомы водорода в метиленовой группе дифенилметана

подвижнее, чем в метильной группе толуола, а атом водорода в трифенилметане уже сравнительно легко замещается на металл [27], причем раствор трифенилметилкалия в жидком аммике проводит ток, как настоящая соль [61]. Итак, чем большее число фенильных групп приходится на одну алифатическую связь C — H, тем выше подвижность водорода в последней. С дейтероаммиаком в отсутствие катализатора водород в метиновой группе трифенилметана обменивается [5] скорее ($k = 2 \cdot 10^{-7}$ сек$^{-1}$ при 120°), чем в метиленовой группе дифенилметана ($k = 3 \cdot 10^{-8}$ сек$^{-1}$), а в последней значительно скорее, чем в метильной группе толуола, так как для обмена водорода в метильной группе приходится уже использовать щелочной катализ в жидком дейтероаммиаке [12, 14].

Что же можно сказать об относительном изменении электронной плотности в ароматических кольцах названных углеводородов? Ответ на этот вопрос дают опыты по изотопному обмену водорода в среде жидкого бромистого дейтерия [9]. Ориентировочные значения констант скорости реакций изотопного обмена первых атомов водорода для толуола, дифенилметана, трифенилметана и бензола относятся, как 7500 : 1500 : 200 : 1. Это свидетельствует о том, что относительное повышение скорости реакции изотопного обмена, а по нашим представлениям и соответствующее ему относительное повышение электронной плотности, у атомов углерода ароматического кольца (происходящее неравномерно по кольцу) тем значительней, чем большее число алифатических связей C — H приходится на одно ароматическое кольцо. Необходимо проверить более подробно, насколько широко распространяется применимость этого правила.

Те фенилированные алканы, о которых говорилось выше, обладают только алифатическими альфа-атомами. Возникает вопрос, оказывают ли взаимное влияние фенильное кольцо и бета-атомы алифатической цепи? Опыт дает на этот вопрос положительный ответ. Выполненное с бромистым дейтерием [9] сравнение скорости обмена водорода в дифенилэтане $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ и дифенилбутане $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2C_6H_5$ приводит к выводу, что во втором соединении фенильное кольцо более электроотрицательно, чем в первом.

Как видно из сравнения среднего числа обменявшихся атомов, скорость обмена водорода в первом соединении меньше, чем во втором:

	1 час	6 час.	12 час.
$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	0,6	2,7	3,8
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2C_6H_5$ . .	1,7	4,0	5,8

О взаимном влиянии связей C — H в бета-положении и фенильного кольца свидетельствуют также опыты с алкилбензолами[1], проведенные с растворами амида калия в жидком дейтероаммиаке в жестких условиях ($C_{KNH_2} = 0,8$ н., 100°, 225 час.). Оказывается, что обмен распространяется на бета-атомы водорода: обменялось в этилбензоле — 10, в изопропилбензоле — 12, в н. пропилбензоле — 9, в н.бутилбензоле — 9, а в трет. бутилбензоле — 13 атомов водорода [14].

Влияние соотношения между числом фенильных колец и алифатических бета-связей C — H на относительную подвижность атомов водорода в последних обнаружено пока путем сопоставления обмена водорода в трифенилметилметане $(C_6H_5)_3C \cdot CH_3$ и трет. бутилбензоле $C_6H_5C(CH_3)_3$.

[1] Оно было обнаружено также в опытах по галоидированию алкилбензолов [60].

Несмотря на то, что первое соединение плохо растворимо в аммиаке, в параллельных опытах в нем обменялись все атомы водорода, в то время как в трет. бутилбензоле заместилось на дейтерий только 6 атомов водорода.

Взаимодействие между алкильной группой и ароматическим кольцом имеет место и в том случае, когда они разделены гетероатомом — атомом азота или кислорода. Это видно из того, что опытами с растворами амида калия в жидком дейтероаммиаке показана [6] обменоспособность атомов водорода в метильных группах анизола, метоксинафталина, диметиланилина и диметилнафтиламина. Дело будущего — оценить ее количественно в сопоставлении с соответствующим эффектом в алкилбензолах.

Изложенный в докладе материал показывает, что изучение изотопного обмена водорода с применением основных и кислых растворителей может служить ценным методом исследования реакционной способности органических веществ и взаимного влияния атомов в их молекулах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1952.
2. А. И. Шатенштейн. Теории кислот и оснований. М., 1949.
3. А. И. Шатенштейн. Сжиженные газы как растворители, ч. 1, 1934; ч. II, 1939.
4. А. И. Шатенштейн. ДАН СССР, **70**, 1029 (1950).
5. А. И. Шатенштейн. Журн. физ. химии, **25**, 1206 (1951).
6. А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич, Л. Н. Васильева, М. Файвуш. ДАН СССР, **79**, 479 (1951).
7. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский. ДАН СССР, **85**, 157 (1952).
8. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич. ДАН СССР, **85**, 381 (1952).
9. В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн. ДАН СССР, **91**, 577 (1953).
10. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич. Журн. физ. химии, **28**, 3 (1954).
11. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева, Н. М. Дыхно. Журн. физ. химии, **28**, 193 (1954).
12. Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн. Журн. физ. химии, **28**, 11 (1954).
13. Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн. Журн. физ. химии, **28**, 14 (1954).
14. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич. ДАН СССР, **94**, 941 (1954).
15. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева. ДАН СССР, **95**, 115 (1954).
16. Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн. ДАН СССР, **95**, 297 (1954).
17. А. И. Шатенштейн. Усп. химии, **21**, 914 (1952).
18. C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wilson. J. Chem. Soc., 915, 1643 (1936); Z. Elektrochem., **44**, 62 (1938).
19. W. Klatt. Z. anorg. Chem., **222**, 225 (1935).
20. M. Kilpatrick, F. E. Luborsky. J. Am. Chem. Soc., **75**, 577 (1953).
21. J. F Bunnett, R. E. Zahler. Chem. Rev., **49**, 273 (1951).
22. L. N. Ferguson. Chem. Rev., **50**, 47 (1952).
23. A. Hantzsch, H. Kissel. Ber., **32**, 3137 (1899).
24. A. Wohl. Ber., **39**, 3006 (1906).
25. M. Kharash, W. Brown, J. Mc. Nab. J. Org. Chem., **2**, 36 (1937).
26. F. H. Westheimer, M. S. Kharash. J. Am. Chem. Soc., **68**, 1871 (1946).
27. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева. Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 1. Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия. М., Изд-во АН СССР, 1949.
28. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева. ДАН СССР, **77**, 621 (1951).
29. F. Bergstrom. J. Org. Chem., **2**, 411 (1937).
30. Meissenheimer. Ann., **323**, 205 (1902).
31. L. Melander. Arkiv Kemi, **2**, 213 (1950); C. A., **44**, 7787 (1950).

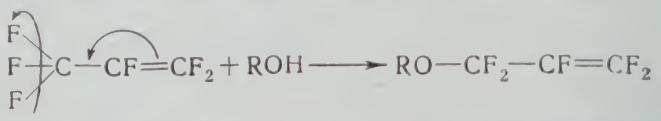
32. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. I. Reed. J. Chem. Soc., 2400 (1950).
33. K. Ziegler, H. Zeiser, Ber., **63**, 1848 (1930).
34. А. В. Кирсанов, Я. Н. Иванищенко. Журн. общ. химии, **5**, 1494 (1935).
35. А. В. Кирсанов. И. Полякова. Журн. общ. химии, **6**, 1715 (1936).
36. М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, 971 (1935).
37. W. K. Wilmarth, J. C. Dayton, J. M. Fluornoy. J. Am. Chem. Soc., 75, 4549, 4553 (1953).
38. Н. А. Измайлов. Журн. физ. химии, **24**, 321 (1950); Тр. Ин-та химии ХГУ, **9**, 139 (1951); **10**, 5 (1953).
39. J. Kohlthoff. Ind. Eng. Chem., News. Ed., **27**, 835 (1949); M. M. Davis, H. B. Hetzer, J. Res. Nat. Bur. Stand., **46**, 496 (1951).
40. W. Gordy, Stanford. J. Chem. Phys., **8**, 170 (1940); **9**, 204, 215 (1941); M. L. Josion, C. r., **237**, 175 (1953).
41. D. A. Mc. Cauley, A. P. Lien. J. Am. Chem. Soc., **73**, 2013 (1951).
42. H. C. Brown, H. W. Pearsall. J. Am. Chem. Soc., **74**, 191 (1952); H. C. Brown, W. J. Wallace, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6268 (1953).
43. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов, А. Л. Либерман. ДАН СССР, **85**, 1045 (1952).
44. G. S. Gordon, R. L. Barwell. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3128 (1948). **71**, 2355 (1949).
45. I. W. Otvos, D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beck. J. Chem. Phys., **17**, 418 (1949); J. Am. Chem. Soc., **73**, 5741 (1951); **74**, 3269 (1952).
46. J. A. Ketelaar. Chemical Constittution. 1953.
47. L. H. Reyerson, B. Gillespie. J., Am. Chem. Soc., **57**, 2250 (1935); **58**, 282 (1936); **59**, 900 (1937).
48. В. В. Марковников. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях. Казань, 1869.
49. А. М. Зайцев. ЖРФХО, **7**, 289 (1875).
50. J. W. Baker. Hyperconjugation. Oxford, 1952.
51. F. Becker. Angew. Chem., **65**, 97 (1953).
52. А. Н. Несмеянов. Уч. зап. МГУ, **132**, 5 (1950).
53. A. Morton, M. L. Brown. J. Am. Chem. Soc., **67**, 2224 (1945); **69**, 160 (1947); **72**, 3785 (1950).
54. Р. Я. Левина. Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов. Изд. МГУ, 1949.
55. O. Maass. J. Am. Chem. Soc., **40**, 1561 (1918); **43**, 1227 (1921); **45**, 1433 (1923); **46**, 2665 (1924).
56. F. E. Condon. J. Am. Chem. Soc., **70**, 1963 (1948); **74**, 2528 (1952).
57. L. E. Andrews, R. M. Keefer. J. Am. Chem. Soc., **72**, 5034 (1950).
58. H. D. Anderson, D. Hammick. J. Chem. Soc., **1089** (1950).
59. H. C. Brown, J. D. Brady. J. Am. Chem. Soc., **74**, 3570 (1952).
60. E. Berliner. J. Am. Chem. Soc., **68**, 2355 (1946); **70**, 854 (1948); **71**, 1195 (1949); **72**, 222 (1950).
61. C. A. Kraus, W. H. Kahler. J. Am. Chem. Soc., **55**, 3537 (1933).
62. V. Gold, F. A. Long. J. Am. Chem. Soc., **75**, 4543 (1953).

И. Л. КНУНЯНЦ

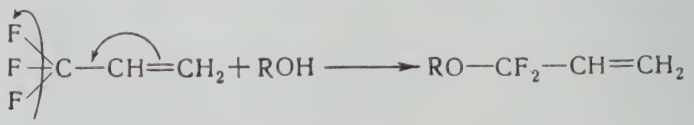
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЕРФТОРУГЛЕВОДОРОДОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Среди всех известных к настоящему времени органических веществ химически наиболее инертны перфторалканы. Крайняя инертность этих соединений объясняется тем, что благодаря исключительно сильному сродству фтора к электрону, атомы углерода в перфторуглеводородах находятся в состоянии окисления, не меньшем, нежели атом углерода в углекислоте. Казалось бы, что эти атомы углерода должны поддаваться атаке сильными нуклеофильными агентами. Однако этого не происходит. Возможным объяснением химической инертности перфторалканов могут являться и стерические причины. Радиус атома фтора, почти в точности соответствующий половине межатомного расстояния связи С—С в парафинах, обеспечивает полное экранирование связей С—С перфторалканов; все это делает перфторалканы крайне пассивными.

Почти столь же пассивны вещества, в молекулах которых перфторалкильные остатки соединены с электрононейтральными или электронофильными радикалами; однако те же перфторалкильные остатки, в том случае, когда они связаны с электронодонорными группировками атомов, становятся несравненно активнее. Трифторметильная группа является 100%-ным метаориентантом и обладает исключительно сильным электроностягивающим действием; поэтому соединение ее с другой какой-либо электронофильной группой ведет к крайней пассивности атомов фтора. Наоборот, возможность стягивания электронной плотности с соседней электронодонорной группировки ведет к способности атомов фтора к обмену. Так, перфторпропилен со спиртами и меркаптанами проявляет двойственную реакционную способность, и, наряду с продуктами присоединения спирта по месту двойной связи, образует продукты замещения атома фтора в трифторметильной группе на алкоксил [1].



Аналогичное явление наблюдается и в случае трифторпропилена [2]



Этой же причиной могут быть объяснены и многочисленные случаи аллильной перегруппировки [3]. В последнем случае атом фтора трифторметильной группы несет скрыто ионные свойства и атакует, как нуклеофильный агент, крайний атом углерода кратной связи, который вследствие электроностягивающего действия трифторметильной группы приобретает электронофильные свойства

С этой точки зрения не исключена возможность подобного рода перегруппировок и в молекуле перфторпропилена, до сих пор не обнаруженных вследствие идентичности конечных состояний

В предыдущем случае процесс стабилизируется благодаря образованию CHClF-группировки, менее электрофильной, нежели CF_3-группа.

Электронофильный характер CF_3-группы проявляется и в легкой радикализации веществ, в которых эта группа соединена с электронофильным атомом или радикалом, как это имеет место, например, в трифториодметане. Трифториодметан, сравнительно легко радикализируясь, легко реагирует с элементарными серой, фосфором, мышьяком, ртутью и другими, образуя при этом перфторметилсульфиды и дисульфиды $(CF_3)_2S$; $CF_3—S—S—CF_3$, перфторметилиодарсины $(CF_3)_2AsJ$, перфторметилиодфосфины $(CF_3)_2PJ$ и гексафтордиметилртуть $(CF_3)_2Hg$ [4, 5].

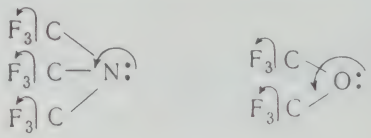
В этих реакциях CF_3J может быть уподоблен галоидам. Подобный взгляд на CF_3J подтверждается легко протекающим присоединением его к кратным связям [6].

$$CH \equiv CH + CF_3J \rightarrow CF_3 - CH = CHJ.$$

Последняя реакция с обычными галоидными алкилами не осуществляется и считается невозможной. Перфторалкилиодиды с легкостью вступают в другие реакции, связанные с гомолитическим расщеплением связи C — J, как, например, в реакции с магнием с образованием перфторалкилмагнийиодидов (C_nF_{2n+1} — MgJ) [5], и, наоборот, они вовсе не склонны к реакциям ионного характера (гетеролитическим). Таким образом, благодаря электроностягивающему действию фтора псевдогалоидный характер перфторалкильных радикалов проявляется чрезвычайно сильно. Типичные псевдогалоидные свойства перфторалкильных радикалов проявляются также, например, в легком галоформенном распаде гексафторацетона под влиянием щелочи [5]

$$CF_3 - CO - CF_3 + KOH \rightarrow CF_3H + CF_3COOK,$$

в свойствах вышеупомянутой гексафтордиметилртути (растворимость в воде, высокая температура плавления — 161° и др.), которые делают ее похожей скорее на сулему или цианид ртути, нежели на легколетучую диметилртуть, и в ряде других случаев. Сильный электронофильный характер CF_3-группы ведет также к полной потере основных свойств у триметфориламина и перфтордиалкиловых эфиров

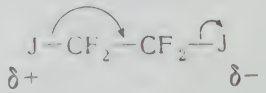


В этих примерах, вследствие симметрии молекул, заключение о равномерном распределении неподеленной пары электронов между тремя связями C — N в триметфориламине или двумя связями O — C в перфтордиметиловом эфире неизбежно. Здесь особенно ярко ощущается необходимость и предпочтительность понятия электронной плотности, соответствующей двум неподеленным электронам, перед представлением о собственно неподеленной паре электронов.

Тот же электроностягивающий эффект ведет к крайней стабилизации атомов галоида, находящихся при соседнем с перфторгалоидированной группировкой атоме углерода. Так соединения типа $CF_3 — CH_2Br$ и $— CF_2 — CHBr —$ омыляются с большим трудом, а в соединениях типа $CF_2Cl — CH_2Br$ атом хлора в реакциях обмена несравненно более подвижен, нежели атом брома.

Не менее своеобразны также свойства и перфторолефинов. Перфторолефины, в отличие от обычных олефинов, легко вступают в реакцию с большинством нуклеофильных реагентов. Так, перфторолефины и перфторхлоролефины, а также олефины, содержащие CF_3-группы, легко присоединяют спирты, аммиак, амины, бисульфит и пр. [7].

В зависимости от строения фторолефина эти реакции происходят с различной легкостью. Наоборот, электронофильные реагенты — галоиды, N_2O_4 и другие — присоединяются к перфторолефинам с гораздо бо́льшим трудом. Присоединение к ним галоидов, например, протекает в несравненно более жестких условиях, нежели к незамещенным олефинам, а продукты присоединения галоидов обладают сильно выраженными окислительными свойствами. Так, 1,2-дииодтетрафторэтан при взаимодействии с меркаптанами образует дисульфид (с регенерацией тетрафторэтилена), а с фенилмагнийбромидом дает подбензол. Эти факты позволяют сделать заключение о сильном сопряжении связей в молекулах этих галогенидов в момент реакции



Реакционный характер перфторолефинов позволяет сделать заключение об электронном истощении π-связи в этих соединениях, происходящем вследствие сильного электроностягивающего действия атомов фтора. Это электронное истощение делает перфторолефины акцепторами электронов, в то время как π-связь обычных олефинов является донором таковых. Поэтому первоначальным актом в реакциях присоединения к перфторолефинам следует считать анионоидную атаку

$$H^+ + CF_2{=}CF_2 + \bar{O}R \longrightarrow CF_2H{-}CF_2{-}OR;$$

$$H^+ + CF_2{=}CF_2 + \ddot{N}R_2 \longrightarrow CF_2H{-}CF_2NR_2$$

в то время как в случае незамещенных олефинов имеет место атака катионом. Подобного рода взгляд подтверждается почти во всех случаях необходимостью катализа щелочами реакций присоединения реагентов с нерезко выраженными нуклеофильными свойствами, например спиртов. В случае несимметричных олефинов — перфторхлорвинила и перфторпропилена — крайний атом углерода, несущий два атома фтора, делается особенно легко подверженным нуклеофильной атаке, и реакции идут в гораздо более мягких условиях (почти без нагревания), нежели с неполярными олефинами симметричного строения

$$F_3C{-}CF{=}CF_2 + \bar{O}R \longrightarrow CF_3{-}CFH{-}CF_2OR$$
$$H^+$$

Порядок присоединения определяется полярностью олефина, указанной стрелками, и доказывается омылением продуктов присоединения в α-монгидроперфторпропионовую кислоту

$$CF_3 - CFH - CF_2OR + H_2O \rightarrow CF_3 - CFH - COOH + 2HF.$$

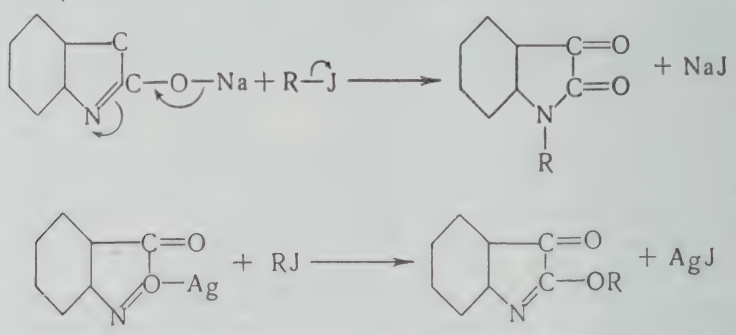
Естественно, что дальнейшее увеличение полярности фторолефина должно повести и ведет к еще более легко осуществляемой атаке крайнего атома углерода. Так, перфторизобутилен является уже очень реакционноспособным соединением и присоединяет спирты и другие нуклеофильные агенты с разогреванием в отсутствие щелочи [8]

$$(F_3C)_2C{=}CF_2 + \ddot{O}R \longrightarrow (CF_3)_2CH{-}CF_2{-}OR$$
$$H^+$$

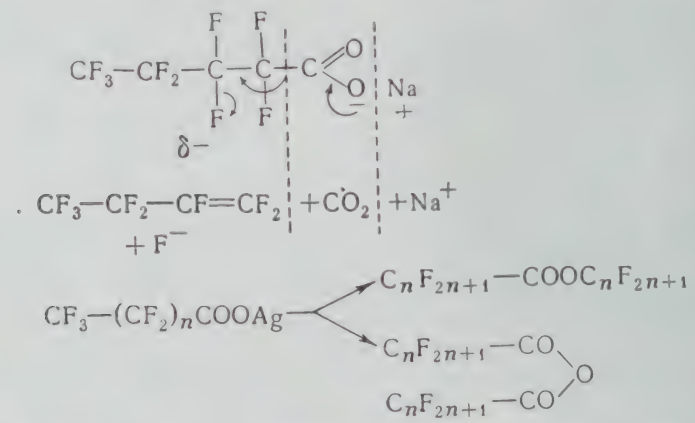
Таким образом, движущие силы этих реакций и характер первоначального акта могут считаться достаточно выясненными.

Из приведенных выше примеров (полярность перфторпропилена и подвижность в нем атомов фтора в трифторметильной группе, аллильная перегруппировка фторолефинов, окислительный характер 1,2-диподтетрафторэтана и пр.) неизбежно следует ярко выраженная способность связи C—F к сопряжению. Способность атомов фтора во фторорганических соединениях к сопряжению ярко видна также из характера термического разложения различных солей перфторкарбоновых кислот. Как известно, двойственная реакционная способность натриевых и калиевых солей, кетоэнолов и металлических солей других веществ, ранее искусственно считавшаяся следствием их таутомерии, нашла естественное объяснение в учении о сопряжении связей. Так, было показано, что влияние натрия и калия передается по связям сильнее и дальше, чем влияние меди и серебра. Вследствие этого алкилирование Na- и K-солей в отличие от алкили-

рования Ag-солей происходит с перенесением реакционного центра; например:



Новые аналогии и подтверждения этим положениям были найдены в последнее время в реакциях термического разложения K-, Na-, Ag-солей перфторкарбоновых кислот. Так, натриевая соль [9] перфторвалериановой кислоты при сухой перегонке образует перфторбутен-1, в то время как серебряные соли перфторкарбоновых кислот образуют ангидриды с примесью сложных эфиров перфторированных спиртов



Интересно отметить, что пиролиз K-соли той же кислоты приводит, наряду с перфторбутеном-1, также к перфторбутену-2. Образование последнего является также результатом сопряжения связей в перфторбутене-1, вследствие чего и наступает аллильная перегруппировка последнего с превращением его в симметричный перфторбутен-2

Способностью атомов фтора во фторорганических соединениях к сопряжению может быть также объяснено своеобразное отличие крекинга сложных перфторуглеводородов от крекинга парафинов. Как известно, крекинг политетрафторэтилена, являющегося линейным перфторированным углеводородом с большим числом атомов углерода в молекуле, в отличие от парафиновых углеводородов протекает с образованием простейших

соединений, содержащих не более четырех атомов углерода в молекуле. В результате крекинга политетрафторэтилена образуется с количественным выходом смесь газообразных продуктов, в которой в зависимости от условий крекинга в различных соотношениях содержатся: тетрафторэтилен, перфторпропилен, перфторциклобутан и перфторбутены -1, -2 и изобутилен; никаких других более сложных перфторуглеводородов при этом не найдено. Этот результат хорошо объясняется легкостью образования CF_2-групы, которая вследствие сопряжения свободных электронов с атомами фтора стабильна и может рассматриваться как своеобразная радикалоподобная молекула, рекомбинацией которой и объясняется образование указанных выше соединений. Интересно отметить, что с повышением температуры крекинга количество перфторизобутилена увеличивается, т. е. образуется соединение с максимально возможным сопряжением связей. Несопоставимо менее симметрично протекающий крекинг обычных парафинов объясняется возможностью образования гораздо большего числа различных радикалов из-за несравненно более слабо выраженной способности связей C — H к сопряжению.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, А. И. Щекотихин, А. В. Фокин. Изв. АН СССР ОХН, № 2, 282 (1953).
2. A. L. Henne, S. Kaye. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3369 (1950).
3. R. N. Haszeldine. J. Chem. Soc., 3371 (1953).
4. F. W. Bennett, G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine. Nature, **166**, 225 (1950).
5. G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine. J. Chem. Soc., 2198 (1952).
6. R. N. Haszeldine. J. Chem. Soc., 588 (1951).
7. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 261 (1952); R. L. Pruett, J. T. Barr, K. E. Rapp, C. T. Bahner, J. D. Gibson, R. H. Lafferty. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3646 (1950); K. E. Rapp, R. L. Pruett, J. T. Barr, C. T, Bahner, J. D. Gibson, R. H. Lafferty. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3642 (1950).
8. T. J. Brice, J. D. Lazerte, L. J. Hals, W. H. Pearlson. J. Am. Chem. Soc., **75**, 2698 (1953).
9. A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, M. Hauptschein. J. Am Chem. Soc., **75**, 3141 (1953).

М. Б. НЕЙМАН, В. Б. МИЛЛЕР и Ю. М. ШАПОВАЛОВ

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА СКОРОСТЬ ИОННЫХ И АТОМНЫХ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Положение о зависимости реакционной способности вещества от строения молекул было сформулировано А. М. Бутлеровым [1] и развито В. В. Марковниковым [2]. Эта идея в настоящее время играет ведущую роль в органической химии и в химической кинетике. В нашей стране и за рубежом с этой точки зрения исследовалось множество реакций, однако в результате этих работ не удалось сделать почти никаких обобщений. Для примера в табл. 1 приведена зависимость скоростей нескольких реакций от строения радикалов.

Таблица 1

Зависимость скорости некоторых реакций от строения радикала

№ п/п	Реакция	CH_3	C_2H_5	н.C_3H_7	н.C_4H_9	изо-C_3H_7	Ссылка на литературу
1	$RJ + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_3RNJ$	1	0,0087	0,0017	0,0012	0,0017	[3]
2	$RCl + Na \longrightarrow NaCl + R$	1	1,4	2,3	3,0	3,0	[4]
3	$RBr + H_2O \longrightarrow ROH + HBr$	1	0,4	—	—	0,6	[5]
4	$RJ + C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5OR + HJ$	1	0,2	0,09	0,08	0,08	[6]
5	$ROH + C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5R + H_2O$	Реакция не идет	Реакция идет медленно	—	—	Реакция идет быстро	[7]

Как видно из таблицы, удлинение углеродной цепи радикала в одних случаях приводит к ускорению, а в других — к замедлению реакции. Точно так же изомеризация радикала по-разному влияет на скорость различных реакций.

Учитывая большое значение проблемы структуры и связи ее с реакционной способностью органических соединений для дальнейшего развития теории химического строения А. М. Бутлерова, а также для решения ряда практических задач, мы поставили перед собой цель собрать в на-

стоящей работе количественный экспериментальный материал по влиянию структуры галоидопроизводных алифатического ряда на константы скорости и энергии активации их изотопного обмена.

При постановке этой задачи мы считали необходимым, придерживаясь основных положений теории строения А. М. Бутлерова, внести в проблему взаимного влияния атомов некоторые новые моменты, возникшие в связи с современным этапом развития химической науки.

В эпоху А. М. Бутлерова представления о механизме химических процессов были развиты весьма слабо. В частности, в то время не было достаточных экспериментальных оснований для дифференцирования механизмов химических реакций различных типов. Поэтому А. М. Бутлерову, так же как и В. В. Марковникову, не было необходимости разбирать вопрос о возможности различного влияния изменений структуры на реакционную способность в случаях реакций различных типов. В настоящее время мы различаем следующие типы гомогенных химических реакций: реакции молекулярные (молекул с молекулами), ионные (ионов с молекулами или с ионами) и радикально-цепные, идущие с участием атомов или радикалов [8].

Ионные и радикально-цепные реакции в большинстве случаев идут гораздо быстрее, чем молекулярные. Поэтому в настоящей работе мы поставили перед собой задачу не просто исследовать влияние структуры на скорость реакций, но провести сравнительные исследования влияния структуры на скорость ионных и атомных реакций.

Для решения поставленной задачи мы применили метод меченых атомов, уже применявшийся раньше для изучения механизма химических процессов С. З. Рогинским [9], В. Г. Хлопиным [10], А. И. Бродским [11] А. П. Виноградовым [12] и другими советскими учеными.

В качестве модельных реакций мы выбрали реакции изотопного обмена галоидов, протекающие по схемам

$$RX + \overset{*}{X}^{-} \rightleftharpoons R\overset{*}{X} + X^{-}; \qquad (1)$$

$$R\overset{*}{X} + X \rightleftharpoons RX + \overset{*}{X}. \qquad (2)$$

здесь X — атом галоида.

Ионную реакцию легко осуществить, растворив в водном спирте неактивный галоидалкил и активный галогенид натрия. Атомную реакцию изотопного обмена (2) можно осуществить, растворив в каком-нибудь углеводороде активный галоидалкил и неактивный свободный галоид. Атомы галоида можно генерировать при помощи подходящего освещения.

Реакции изотопного обмена галоидов, как и все реакции изотопного обмена, характеризуются нулевым тепловым эффектом и сравнительно простыми кинетическими закономерностями. Кроме того, реакции изотопного обмена галоидов весьма близки по своему механизму к некоторым другим органическим реакциям, играющим большую роль в теоретической химии и химической промышленности.

Изменяя структуру радикала R в реакциях (1) и (2), можно изучить влияние различных структурных элементов радикала на скорость реакции, характеризуя последнюю константой скорости k и энергией активации E (в случае ионных реакций) или начальным значением скорости w_0 (в случае атомных реакций).

При проведении настоящего исследования мы пользовались радиоактивными изотопами брома Br^{82} и иода J^{131}.

Методика проведения опытов при изучении ионных и атомных обменных реакций была описана ранее в наших работах [13, 14].

Как было нами показано ранее [15], ионный обмен может идти либо по молекулярно-ионному механизму, причем реакция бимолекулярна и сопровождается инверсией конфигурации, либо по ионизационному механизму, причем скорость реакции определяется ее мономолекулярной стадией, а именно процессом диссоциации галоидалкила на ионы.

В первом случае константа скорости реакции изотопного обмена должна рассчитываться по формуле

$$k_1 = -\frac{2,3}{(a+b)\,ft}\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right], \qquad (1)$$

а во втором — по формуле

$$k_2 = -\frac{2,3b}{(a+b)\,t}\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]. \qquad (2)$$

Здесь a и b — концентрации галоидалкила и галоидной соли; f — коэффициент активности; $\frac{x}{c}$ — относительное количество активного галоида, перешедшего в молекулы галоидалкила.

В случае бимолекулярного механизма повышение давления приводит к ускорению реакции изотопного обмена [16].

В ряде случаев может иметь место конкуренция молекулярно-ионного и ионизационного механизмов изотопного обмена. Реализации последнего механизма благоприятствуют, во-первых, подбор растворителя с высокой диэлектрической постоянной, который склонен к образованию ионных сольватов, и, во-вторых, специфическое строение галоидалкила, благоприятствующее ионизации.

Представления о механизме ионных реакций, весьма близкие к нашим, в течение ряда лет развивает Ингольд с рядом последователей [17]. Однако до сих пор не было опубликовано работ, посвященных сравнительному изучению влияния структуры на скорость ионных и атомных реакций

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ОТ СТРОЕНИЯ

Для решения поставленной в настоящей работе задачи мы исследовали влияние на скорость ионного обмена: 1) накопления в молекуле атомов галоида, 2) замены атомов водорода метильными радикалами, 3) изомеризации радикалов и 4) введения в молекулу двойной связи.

Влияние накопления в молекуле атомов галоида

Исследование влияния накопления брома в молекуле алкилбромида мы произвели на примере бромозамещенных метана: CH_3Br, CH_2Br_2, $CHBr_3$ и CBr_4. Обмен всех упомянутых соединений с $Na\overset{*}{Br}$ изучался при нескольких температурах, что позволило нам определить энергии активации исследованных реакций изотопного обмена.

Результаты наших опытов изображены на рис. 1. Как видно из рисунка, скорость изотопного обмена при переходе от CH_3Br к CH_2Br_2 резко падает. При введении в молекулу третьего атома брома скорость изотопного обмена убывает незначительно, так что экспериментальные точки для обмена CH_2Br_2 и $CHBr_3$ с ионами $\overset{*}{Br}^-$ лежат практически на

одной и той же кривой *2*. При переходе к CBr_4 скорость изотопного обмена не только не убывает, но даже возрастает, как показывает кривая *4*, проведенная через значения констант, рассчитанных по формуле (1).

Для определения энергии активации ионных реакций изотопного обмена четырех изученных бромопроизводных мы нанесли результаты наших опытов в координатах $\lg k$ и $\frac{1}{T}$, как показано на рис. 2. По наклону прямых, проведенных через экспериментальные точки, мы вычислили значения энергий активации. Оказалось, что при переходе от CH_3Br к $CHBr_3$ энергия активации растет, а при переходе от $CHBr_3$ к CBr_4 резко падает, как видно из рис. 3.

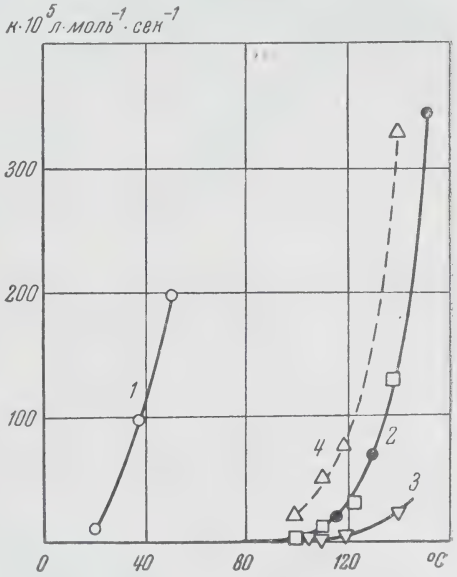


Рис. 1. Зависимость от температуры констант скорости изотопного обмена ионов брома с CH_3Br (кривая *1*), с CH_2Br_2 (кривая 2, точки) и $CHBr_3$ (кривая *2*, квадратики) и CBr_4 (кривая *4*). Кривая *3* показывает зависимость от температуры константы k_2 скорости изотопного обмена четырехбромистого углерода. В последнем случае на оси ординат в прежнем масштабе отложены значения констант в сек$^{-1}$

Такое выпадение константы скорости и значения энергии активации реакции изотопного обмена $CBr_4 + \overset{*}{Br}^-$ из общей закономерности заставляет предположить, что в этом случае обмен идет по другому механизму. Для проверки этого предположения мы поставили серию опытов по изучению кинетики изотопного обмена $CBr_4 + Na\overset{*}{Br}$ в спиртовых растворах при 100°.

Концентрация реагирующих веществ изменялась в широких пределах. Результаты наших опытов сопоставлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в этом случае k_1 сильно изменяется при изменении концентрации реагирующих веществ. Значение величины $\bar{k}_2 = (1 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$ отклоняется от крайних значений только на 20%, в то время как концентрация NaBr изменяется в 50 раз.

Последние опыты показали, что обмен $CBr_4 + NaBr$ идет по диссоциационному механизму, причем наиболее медленным процессом, определяющим скорость реакции, является диссоциация CBr_4 на ионы $C\overset{*}{Br}_3$ и Br^-.

Таким образом, ненормально высокая скорость изотопного обмена

Таблица 2

Определение механизма реакции $CBr_4 + \overset{*}{Br}^-$

a	b	$k_1 \cdot 10^5$, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$	$k_2 \cdot 10^5$, сек$^{-1}$
0,5	0,5	3	0,84
0,9	0,1	17	1,2
0,99	0,01	90	0,9

CBr_4 в ряду бромозамещенных метана объясняется изменением механизма реакции изотопного обмена.

Если рассчитать константы скорости реакций изотопного обмена $CBr_4 + \overset{*}{Br}^-$ по формуле (2), отвечающей диссоциационному механизму, то зависимость константы скорости этой реакции от температуры изобразится кривой *3* на рис. 1.

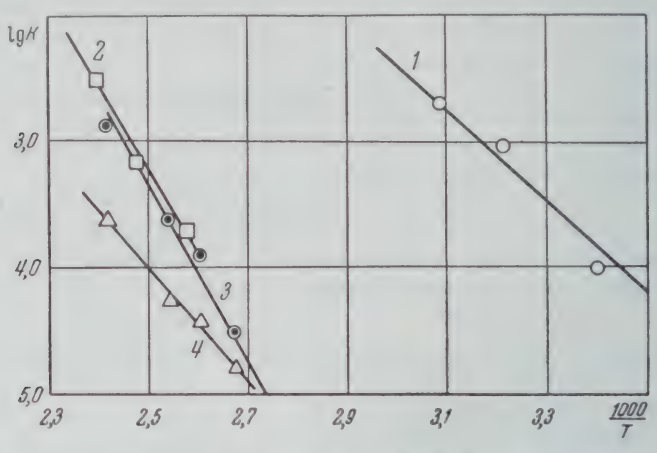


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ ионной реакции изотопного обмена бромозамещенных метана от температуры для метилбромида (кривая *1*), метилендибромида (кривая *2*), бромоформа (кривая *3*) и четырехбромистого углерода (кривая *4*)

Таким образом, скорость бимолекулярной ионной реакции изотопного обмена убывает по мере накопления атомов брома у одного и того же углеродного атома.

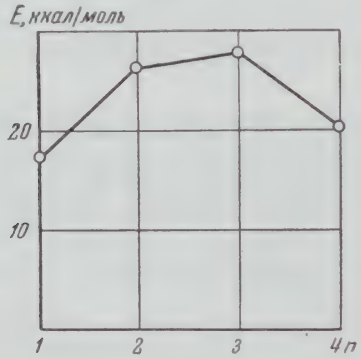


Рис. 3. Изменение энергии активации ионной реакции изотопного обмена в зависимости от числа атомов брома в ряду $CH_{4-n}Br_n$

Таблица 3

Константы скорости реакции изотопного обмена $CH_{4-n}J_n + \overset{*}{J}^-$

RJ	k, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
CH_3J	$10^9 \cdot e^{-15400/RT}$
CH_2J_2	$10^{10} \cdot e^{-21700/RT}$
CHJ_3	$10^{10} \cdot e^{-22300/RT}$

Желая проверить этот вывод для случая иодопроизводных, мы изучили также кинетику реакций $CH_3J + Na\overset{*}{J}$, $CH_2J_2 + Na\overset{*}{J}$ и $CHJ_3 + Na\overset{*}{J}$ в спиртовых растворах. Результаты наших опытов приведены в табл. 3.

В этом случае, как и в случае накопления брома, обмен замедляется, и энергия активации возрастает при переходе от CH_3J к полиподозамещенным метана.

Влияние удлинения углеродной цепи радикала R

Для исследования влияния удлинения углеродной цепи радикала R в случае ионных реакций изотопного обмена

$$RBr + \overset{*}{Br}^- \rightleftarrows R\overset{*}{Br} + Br^-$$

и

$$RJ + \overset{*}{J}^- \rightleftarrows R\overset{*}{J} + J^-$$

мы провели опыты в широком интервале температур с галоидопроизводными нормального строения, содержащими метильные, этильные и пропильные радикалы.

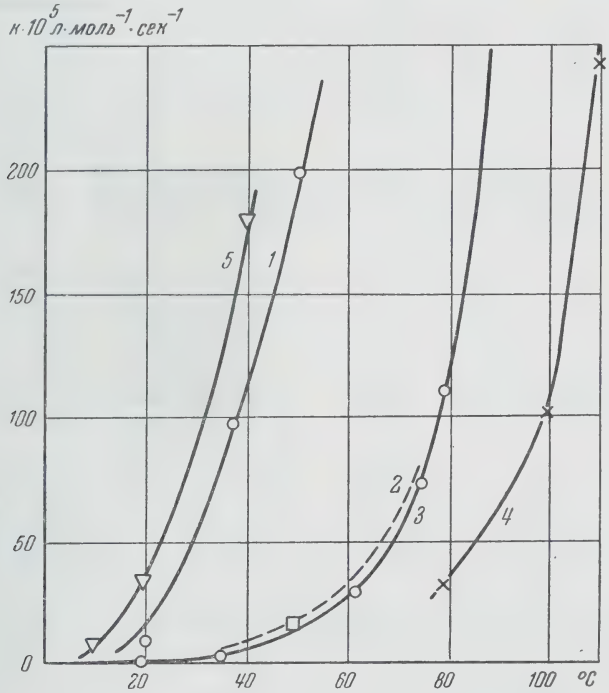


Рис. 4. Температурная зависимость констант скорости ионных реакций изотопного обмена CH_3Br (кривая *1*), C_2H_5Br (кривая *2*), C_3H_7Br (кривая *3*), изо-C_3H_7Br (кривая *4*) и аллилбромида (кривая *5*)

Результаты наших опытов изображены на рис. 4 и 5. Часть опытов была описана в ранее опубликованной работе [13].

Как видно из рассмотрения рис. 4, константа скорости ионного изотопного обмена RBr с ионами $\overset{*}{Br}^-$ уменьшается по мере удлинения углеродной цепи радикала R. Максимальную скорость реакции мы наблюдали

в случае бромистого метила (кривая *1*). Бромистый этил (кривая *2*) обменивается значительно медленнее. Дальнейшее удлинение углеродной цепи лишь незначительно замедляет реакцию изотопного обмена (см. кривую *3* для бромистого пропила).

Аналогичную закономерность мы наблюдали при изучении скорости ионной реакции изотопного обмена алкилиодидов.

Результаты наших опытов по обмену этилиодида с ионами иода были опубликованы [18]. Сводка всех опытов по обмену CH_3J, C_2H_5J и $CH_3CH_2CH_2J$ с ионами $\overset{*}{J}^-$ приведена на рис. 5. Из рисунка видно, что удлинение углеродной цепи радикала и в этом случае тормозит ионную реакцию изотопного обмена.

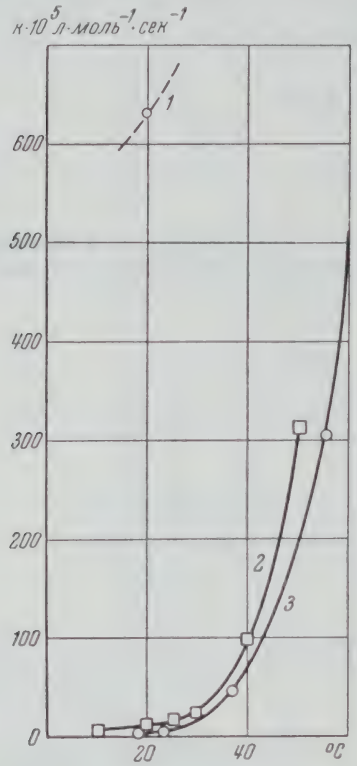


Рис. 5. Температурная зависимость скорости изотопного обмена с ионами иода CH_3J (кривая *1*), CH_3CH_2J (кривая *2*) и $CH_3CH_2CH_2J$ (кривая *3*)

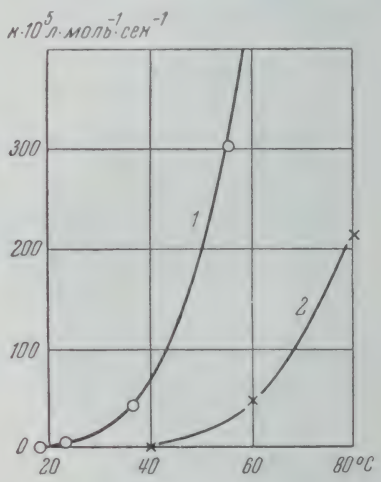


Рис. 6. Температурная зависимость констант скорости изотопного обмена с ионами иода пропилиодида (кривая *1*) и изопропилиодида (кривая *2*)

Влияние изомеризации радикала и введения двойной связи

Влияние изомеризации радикала на скорость ионного обмена мы изучали на примере реакций изотопного обмена пропилбромида и изопропилбромида с ионами брома.

Результаты наших опытов, приведенные в табл. 4, показывают, что бром у первичного атома углерода обменивается с ионами брома быстрее, чем бром, стоящий у вторичного атома углерода.

Этот вывод следует также непосредственно из сравнения кривых *3* и *4* на рис. 4, которые изображают зависимость от температуры констант скоростей реакций изотопного обмена пропилбромида и изопропилбромида.

Для обобщения полученных нами результатов мы решили проверить их приложимость к случаю изотопного обмена алкилиодидов с ионами иода.

Таблица 4

Константы скорости реакций изотопного обмена пропилбромида и изопропилбромида

RBr	k, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
$CH_3CH_2CH_2Br$	$3 \cdot 10^8 \cdot e^{-18400/RT}$
$(CH_3)_2CHBr$	$2 \cdot 10^8 \cdot e^{-19000/RT}$

Чтобы выяснить, как влияет изомеризация алкильного радикала на скорость ионного обмена в случае алкилиодидов, мы провели несколько серий опытов по изотопному обмену пропилиодида и изопропилиодида с ионами иода в спиртовом растворе.

Эти опыты были поставлены при температурах от 20 до 80°, что позволило нам определить константы скорости и энергии активаций реакций изотопного обмена. Результаты опытов приведены в табл. 5 и на рис. 6.

Таблица 5

Константы скорости реакции изотопного обмена пропилиодида и изопропилиодида

RJ	k, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
$CH_3CH_2CH_2J$	$2{,}3 \cdot 10^{10} \cdot e^{-19000/RT}$
$(CH_3)_2CHJ$	$6 \cdot 10^9 \cdot e^{-20000/RT}$

Как видно из табл. 5 и рис. 6, при переходе от нормального пропилиодида к изопропилиодиду энергия активации реакции изотопного обмена возрастает, а скорость процесса убывает, как и в случае алкилбромидов.

Далее мы изучили влияние на скорость изотопного обмена введения двойной связи в β-положение к брому [19]. Результаты наших эксперимен-

Таблица 6

Влияние двойной связи на скорость ионной реакции изотопного обмена

RBr	k, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
$CH_3CH_2CH_2Br$	$3 \cdot 10^8 \cdot e^{-18400/RT}$
$CH_2 = CH \cdot CH_2Br$	$2{,}8 \cdot 10^8 \cdot e^{-16000/RT}$

тов, приведенные в табл. 6 и на рис. 4, показывают, что двойная связь увеличивает скорость реакции и уменьшает энергию активации реакции ионного обмена.

Влияние замещения атомов водорода в CH_3X метильными радикалами

Изучив влияние накопления атомов галоидов и других изменений радикала, входящего в состав галоидалкилов, на скорость ионных реакций изотопного обмена, мы перешли к опытам по выяснению влияния на этот процесс замещения атомов водорода метильными радикалами. Для этого исследования мы выбрали сначала ряд галоидалкилов: CH_3Br, CH_3CH_2Br и $(CH_3)_2CHBr$. Результаты наших опытов, поставленных в широком интервале температур от 20 до 120°, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Влияние замещения водорода в CH_3Br метильными радикалами

RBr	k, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
CH_3Br	$10^9 \cdot e^{-17500/RT}$
CH_3CH_2Br	$2 \cdot 10^8 \cdot e^{-18000/RT}$
$(CH_3)_2CHBr$	$2 \cdot 10^8 \cdot e^{-19000/RT}$

Из таблицы видно, что замена водорода метильными радикалами повышает энергию активации реакций изотопного обмена.

Константы скоростей этих реакций при различных температурах изображены на рис. 4 (см. кривые *1, 2, 4*). Из сопоставления этих кривых видно, что замена водорода метильными радикалами приводит к резкому уменьшению скорости ионной реакции изотопного обмена.

Аналогичные опыты мы провели с CH_3J, CH_3CH_2J и $(CH_3)_2CHJ$. Эти опыты показали, что замещение атомов водорода в молекуле CH_3J метильными радикалами также приводит к возрастанию энергии активации и уменьшению скорости реакции изотопного обмена с ионами иода.

Результаты этих опытов сопоставлены в табл. 8.

Таблица 8

Влияние замещения водорода в молекуле CH_3J метильными радикалами

RJ	k, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
CH_3J	$10^9 \cdot e^{-15400/RT}$
CH_3CH_2J	$2{,}4 \cdot 10^{10} \cdot e^{-19000/RT}$
$(CH_3)_2CHJ$	$6 \cdot 10^9 \cdot e^{-20000/RT}$

Результаты наших опытов показывают, что замена водорода метильными и более сложными алкильными радикалами затрудняет ионную реакцию изотопного обмена, увеличивая энергию активации этого процесса. Так как реакция обмена в рассматриваемых случаях сопровождается инверсией конфигурации, можно считать весьма вероятным, что прохождение углеродного атома через грань тетраэдра между тремя атомами водорода связано с преодолением более низкого энергетического барьера, чем в тех случаях, когда атомы водорода замещены радикалами.

Представляло интерес выяснить эффект замещения водорода кремнийорганическими радикалами. Опыты, поставленные с этой целью, описаны ниже.

Влияние замещения атома водорода в CH_3J на радикалы триметилсилил и триэтилсилил

Реакция ионного обмена иодметилтриметилсилана с ионами иода протекает по схеме

$$(CH_3)_3SiCH_2J + \overset{*}{J}^- \rightleftarrows (CH_3)_3SiCH_2\overset{*}{J} + J^-.$$

Эту реакцию мы изучили в спирто-водном растворе при нескольких температурах и при концентрациях реагентов 0,1 моль/л.

Кроме того, мы исследовали реакции изотопного обмена иодметилтриэтилсилана и α-иодэтилтриэтилсилана с ионами иода в спирто-водном растворе в области температур 20—110° при концентрациях реагентов 0,1 моль/л.

Полученные нами значения констант скорости изотопного обмена в табл. 9 сопоставлены с соответствующими значениями констант изотопного обмена CH_3J, CH_3CH_2J и $(CH_3)_2CHJ$.

Таблица 9

Влияние замещения водорода в CH_3J различными радикалами при 50°

Вещество	$k \cdot 10^5$, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$	E кал/моль
CH_3J	900	15 400
CH_3CH_2J	300	19 000
$(CH_3)_3SiCH_2J$	103	19 000
$(C_2H_5)_3SiCH_2J$	19	19 000
$(CH_3)_2CHJ$	20	20 000
$(C_2H_5)_3SiCHJ—CH_3$	1,5	20 000

Из таблицы следует, что замещение водорода на радикал триметилсилил тормозит изотопный обмен больше, чем замещение водорода метильным радикалом, но меньше, чем замещение двух атомов водорода двумя метильными радикалами. Замещение водорода на радикал триэтилсилил дает значительно больший эффект, чем замещение на триметилсилил, и по своему действию близко к эффекту замещения двух водородов метильными радикалами.

Замещение α-водорода в этилиодиде на триэтилсилил также сильнее тормозит реакцию молекулярно-ионного обмена, чем замещение метильным радикалом. Весьма вероятно, что замещение водорода в CH_3J триметилоловом или триметилсвинцом будет в еще большей степени затруднять инверсию конфигурации и, таким образом, будет еще сильнее тормозить ионную реакцию изотопного обмена иода.

Сравнение скорости изотопного обмена бромо- и иодопроизводных

Полученный нами экспериментальный материал позволяет поставить вопрос о сравнении реакционной способности атомов брома и иода в галоидалкилах.

Вычисленные нами для этой цели константы скорости ионного изотопного обмена ряда галоидалкилов при 100° приведены в табл. 10.

Таблица 10

Скорость ионного изотопного обмена бромо- и иодозамещенных галоидалкилов

Алкильный радикал	$k_{100°} \cdot 10^5$, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$	
	Br	J
CH_3	5420	120 000
C_2H_5	549	17 500
C_3H_7	403	10 000
изо-C_3H_7	11,5	1 000
CH_2X	2,5	230
CHX_2	1,9	120

Как видно из сравнения констант ионного изотопного обмена, помещенных во втором и третьем столбцах таблицы, во всех случаях реакционная способность атомов иода значительно превосходит реакционную способность атомов брома.

Полученные нами при исследовании кинетики изотопного обмена данные позволяют утверждать, что ионный обмен галоидов замедляется при накоплении атомов галоида в молекуле, при переходе от нормальных к изосоединениям, а также при замене атомов водорода метильными и более сложными радикалами.

Эти выводы относятся к реакциям, протекающим в растворах по ионному механизму, связанному с инверсией конфигурации.

АТОМНЫЕ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Согласно современным воззрениям, сформулированным академиком Н. Н. Семеновым, гомогенные реакции в растворах могут идти не только по ионному, но также и по радикально-цепному механизму. В некоторых случаях механизм процесса определяет направление реакции. Так, в случае протекания реакции $CH_3CH = CH_2 + HBr$ по радикальному механизму (в присутствии перекисей) образуется $CH_3CH_2CH_2Br$. Если же реакция идет по ионному механизму, то HBr присоединяется в согласии

с правилом В. В. Марковникова, причем получается изопропилбромид. Можно предположить, что справедлива и обратная зависимость, а именно, что изменение структуры молекулы по-разному влияет на скорость ионных и радикально-цепных реакций. Подтверждение этой гипотезы углубило бы, как нам кажется, учение А. М. Бутлерова о влиянии структурных элементов молекулы на скорость ее реакций с различными веществами.

В связи с указанными соображениями, кроме исследования влияния структуры на скорость ионных реакций изотопного обмена, мы изучили также влияние изменения структуры на скорость атомных реакций изотопного обмена.

Скорость атомного обмена мы изучали в циклогексановых растворах $R\overset{*}{J}$ и J_2. При освещении этих растворов видимым светом образуются атомы иода, которые вступают в цепную реакцию с алкилиодидами по схеме

$$J_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2J;$$

$$J + R\overset{*}{J} \xrightarrow{k_2} R + J\overset{*}{J};$$

$$R + J_2 \xrightarrow{k_3} RJ + J;$$

$$J + J \xrightarrow{k_4} J_2.$$

Эти элементарные реакции приводят к изотопному обмену иода, который идет со скоростью

$$w = k_2 \sqrt{2 \frac{k_1}{k_4} i_{\text{абс}}} \cdot [RJ]. \qquad (3)$$

Здесь k_1, k_2, k_4 — константы скорости элементарных реакций; $i_{\text{абс}}$ — энергия поглощенного иодом света; [RJ] — концентрация галоидалкила.

Специальными опытами было показано, что скорость изотопного обмена $R\overset{*}{J} + J_2$ в темноте пренебрежимо мала. Атомный изотопный обмен начинался при включении и прекращался при выключении ртутной лампы. Останавливая процесс в различные моменты времени, мы экстрагировали элементарный иод водным раствором Na_2SO_3. Образовавшиеся ионы иода при помощи $AgNO_3$ переводились в AgJ, активность которого определялась на счетчике.

Концентрации $R\overset{*}{J}$ и J_2 были равны 0,01 и 0,0025 м/л соответственно.

Опыты производились при постоянной интенсивности света, причем их продолжительность выбиралась такой, чтобы глубина превращения не превосходила 7—8%. При этом условии величина изотопного обмена приблизительно пропорциональна продолжительности освещения, как это следует из приведенной выше формулы для скорости атомного обмена.

Мы исследовали влияние простейших изменений структуры радикала R на скорость атомных реакций изотопного обмена алкилиодидов.

Влияние накопления в молекуле атомов галоида

Результаты наших опытов по исследованию кинетики атомной реакции изотопного обмена CH_3J, CHJ_2 и CHJ_3 изображены на рис. 7. Опыты производились при 35°. Как видно из рисунка, накопление

атомов иода в молекуле приводит к значительному ускорению реакции атомного обмена.

В табл. 11 указаны скорости атомной реакции изотопного обмена в $\frac{\%}{\text{час}}$.

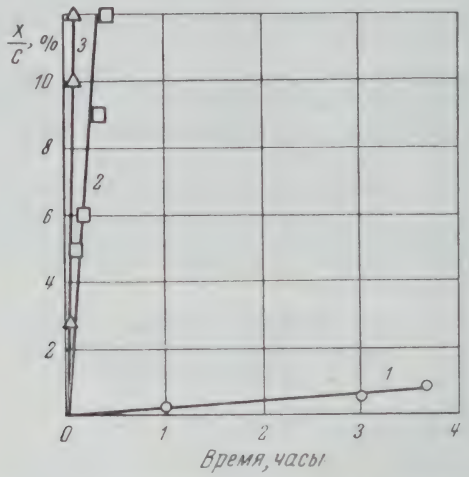


Рис. 7. Скорости атомных реакций изотопного обмена для иодозамещенных метана

1—CH_3J (масштаб по оси ординат увеличен в 10 раз); 2—CH_2J_2; 3—CHJ_3 (масштаб по оси абсцисс увеличен в 10 раз)

Таблица 11

Влияние накопления иода в молекуле на скорость атомной и ионной реакций изотопного обмена

RJ	Атомный обмен	Ионный обмен
	$\%\cdot\text{час}^{-1}$	$k_{100°}\cdot 10^3$, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$
CH_3J	0,02	1200
CH_2J_2	34,0	2,3
CHJ_3	114,0	1,2

Как видно из табл. 11, скорость атомного обмена быстро возрастает по мере увеличения числа атомов иода в молекуле иодозамещенного метана. Таким образом, в этом случае изменение структуры влияет на скорость атомного обмена в противоположном направлении по сравнению с ионными реакциями. Для наглядности в последнем столбце табл. 11 приведены константы скорости ионного обмена при 100°.

Влияние замещения водорода в молекуле CH_3J метильными радикалами

Мы исследовали также влияние на кинетику атомного обмена с иодом замещения атомов водорода в CH_3J метильными радикалами. Результаты наших опытов представлены на рис. 8.

Как видно из рисунка, замещение водорода метильными радикалами приводит к ускорению атомной реакции изотопного обмена.

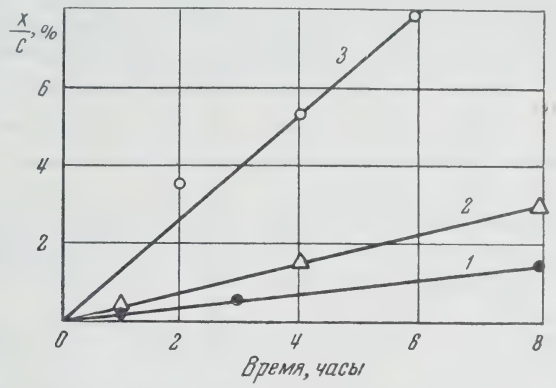


Рис. 8. Скорости атомных реакций изотопного обмена для CH_3J (кривая *1*), CH_3CH_2J (кривая *2*) и $(CH_3)_2CHJ$ (кривая *3*)

В табл. 12 сопоставлены скорости атомных и ионных реакций изотопного обмена CH_3J, CH_3CH_2J и $(CH_3)_2CHJ$.

Таблица 12

Влияние замены водорода метильными радикалами на скорость атомных и ионных реакций изотопного обмена

RJ	Атомный обмен	Ионный обмен
	$\%\cdot час^{-1}$	$k_{100°}\cdot 10^3$, $л\cdot моль^{-1}\cdot сек^{-1}$
CH_3J	0,02	1200
CH_3CH_2J	0,04	175
$(CH_3)_2CHJ$	1,6	10

Сопоставление данных, помещенных во втором и третьем столбцах табл. 12, показывает, что и в этом случае влияние изменения структуры по-разному отражается на скорости атомных и ионных реакций изотопного обмена.

Влияние изомеризации радикала

Для выяснения влияния изомеризации радикала на скорость атомных реакций изотопного обмена мы провели сравнительные исследования кинетики изотопного обмена пропилиодида и изопропилиодида с атомами иода. Полученные данные для скоростей атомных и ионных реакций изотопного обмена подробно изложены в нашей работе [14]. Некоторые данные, взятые из этой работы, приведены в табл. 13.

Как видно из табл. 13, замена нормального пропила изопропилом приводит к значительному возрастанию скорости атомного обмена и к резкому падению скорости ионного обмена.

Таблица 13

Влияние изомеризации радикала на скорость атомных и ионных реакций изотопного обмена

RJ	Атомный обмен	Ионный обмен
	%·час$^{-1}$	$k_{100°}\cdot10^3$, л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$
$CH_3CH_2CH_2J$	0,056	100
$(CH_3)_2CHJ$	1,6	10

Таким образом, полученные нами данные подтвердили предположение о различном влиянии структурных изменений на скорость реакций, протекающих по ионному или радикально-цепному механизму.

Обсуждение результатов

Как было показано [17], бимолекулярный ионный обмен связан с инверсией конфигурации. При таком механизме энергия активации процесса определяется барьером, который необходимо преодолеть атому углерода при прохождении через грань тетраэдра, вершины которой заняты тремя заместителями. Весьма вероятно, что замена водорода атомами галоида или алкильными радикалами повышает этот энергетический барьер. Поэтому энергия активации ионного изотопного обмена растет при переходе от CH_3X к CH_3CH_2X и $(CH_3)_2CHX$. С этой точки зрения понятно, почему ионный обмен в $CH_3CH_2CH_2X$ идет быстрее, чем в $(CH_3)_2CHX$, а в CH_3X — быстрее, чем в полигалоидозамещенных метана.

Атомный обмен происходит без «выворачивания» тетраэдра по цепной схеме, приведенной на стр. 733. Ясно, что скорость этого процесса зависит от прочности связи C — X. По кинетическим данным, энергия этой связи в RCH_2J равна 50 кал., а в $RCHJR_1$ — 46 кал. Энергии связей C — Br в молекулах CH_3Br, CH_2Br_2, $CHBr_3$ и CBr_4 равны соответственно 67,5; 62,5; 55,5 и 49 кал. [20].

Ясно поэтому, что скорость атомного обмена должна возрастать при накоплении атомов галоида в молекуле, при переходе от нормальных радикалов к радикалам изостроения и при замене водорода в CH_3X метильными радикалами.

Полученные нами данные не только позволяют расширить и углубить теоретические представления о влиянии структуры на реакционную способность молекул, но и дают в распоряжение экспериментатора новый метод установления механизма некоторых реакций органических соединений.

В литературе описано немало случаев, когда изменение структуры приводит к ускорению одних и замедлению других реакций. Применяя предлагаемый нами критерий, можно в ряде случаев установить, что одни из реакций идут по молекулярно-ионному, а другие — по радикально-цепному механизму.

Так, можно предполагать, что реакции 1, 3 и 4, помещенные в табл. 1, идут по молекулярно-ионному, а реакции 2 и 5 — по радикальному механизму.

Обнаруженная нами в настоящей работе закономерность дает новый критерий для установления механизма реакций, протекающих в растворах, и доказывает перспективность применения метода меченых атомов для развития и углубления структурной теории А. М. Бутлерова.

ВЫВОДЫ

1. Доказана применимость молекулярно-ионного механизма, связанного с инверсией конфигурации, к реакциям изотопного обмена простейших галоидалкилов с галогенидами натрия в спирто-водных растворах.

2. Доказана применимость ионизационного механизма к реакции изотопного обмена четырехбромистого углерода в спирто-водном растворе.

3. На примере бромозамещенных углеводородов показано, что изомеризация алкильного радикала, а также замена атомов водорода в молекуле CH_3Br атомами брома или углеводородными радикалами повышает энергию активации и замедляет скорость молекулярно-ионной реакции изотопного обмена.

4. Изучение влияния аналогичных изменений структуры иодозамещенных углеводородов на скорость молекулярно-ионной реакции изотопного обмена подтвердило во всех случаях указанные в предыдущем выводе закономерности.

5. Показано, что замещение водорода в молекуле CH_3J на радикалы триметилсилил и триэтилсилил замедляет ионную реакцию изотопного обмена.

6. Сравнительное исследование скорости изотопного обмена бромо- и иодозамещенных углеводородов показало, что алкилиодиды во всех случаях обмениваются значительно быстрее алкилбромидов одинаковой структуры.

7. На примере бромистого алкила показано, что двойная связь в β-положении к галоиду ускоряет ионный изотопный обмен.

8. На примере иодозамещенных углеводородов показано, что изомеризация алкильного радикала, а также замещение атомов водорода в молекуле CH_3J атомами иода или углеводородными радикалами ускоряет атомные реакции изотопного обмена.

9. Показано, что в атомных реакциях изотопного обмена скорость процесса изменяется параллельно изменению прочности связи углерода с галоидом.

10. Предложен новый метод установления механизма некоторых реакций органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров. Уч. зап. Казанского ун-та, 1—11 (1862).
2. В. В. Марковников. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях. Казань, 1869.
3. Н. А. Меншуткин. ЖРФХО, **22**, 346, 393 (1890).
4. H. Hartel, N. Meer, M. Polanyi. Z. phys. Chem., **19**, 139 (1932).
5. W. Taylor. J. Chem. Soc., **992** (1937).
6. D. Segaller. J. Chem. Soc., **103**, 1154, 1421 (1913); **105**, 106, 113 (1914).
7. H. Meyer, K. Bernhauer. Monatsh., **53/54**, 721 (1929).

8. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 673 (1951).
9. Н. Е. Брежнева, С. З. Рогинский. Усп. химии, **7**, 1503 (1938).
10. В. Г. Хлопин. Успехи радиохимии в СССР. Сб. «Советская химия за 25 лет», М., 1944.
11. А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1952.
12. А. П. Виноградов. Изв. АН СССР, сер. геол., 409 (1947).
13. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов. ДАН СССР, **75**, 419 (1950).
14. М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов. ДАН СССР, **92**, 611 (1953).
15. М. Б. Нейман, Г. В. Максимова, Ю. М. Шаповалов. ДАН СССР, **85**, 1289 (1952).
16. М. Б. Нейман, М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, Ю. М. Шаповалов, В. С. Звездкин. ДАН СССР, **92**, 365 (1953).
17. C. K. Ingold. Structure and mechanism in organic chemistry. N. Y., 1953.
18. М. Б. Нейман, Р. В. Проценко. ДАН СССР, **71**, 327 (1950).
19. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов. ДАН СССР, **77**, 423 (1951).
20. A. H. Sehon, M. Szwarc. Proc. Roy. Soc., A **209**, 110 (1951).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и О. А. РЕУТОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА

Как известно, существует 3 типа органических реакций замещения вообще и замещения в жирном ряду в частности: реакции нуклеофильного замещения (S_N), реакции радикального замещения (S_R) и реакции электрофильного замещения (S_E). Эти реакции отличаются друг от друга характером разрыва ковалентных связей в молекулах при взаимодействии с нуклеофильным, радикальным или электрофильным реагентами

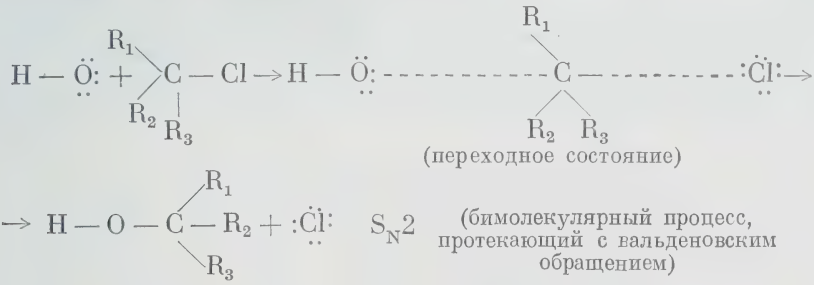
$$S_N \left\{ R\}: X + Y^- \longrightarrow R-Y + X^- \right.$$

$$S_R \left\{ R\}: X + A\bullet \longrightarrow R-A + X\bullet \right.$$

$$S_E \left\{ R:\} X + Z^+ \longrightarrow R-Z + X^+ \right.$$

Механизм нуклеофильного замещения в жирном ряду изучен наиболее полно. Результаты многочисленных исследований, главным образом кинетики гидролиза галоидных алкилов, привели Ингольда, Хьюгса и их сотрудников [1] к выводу о существовании двух отличных механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома:

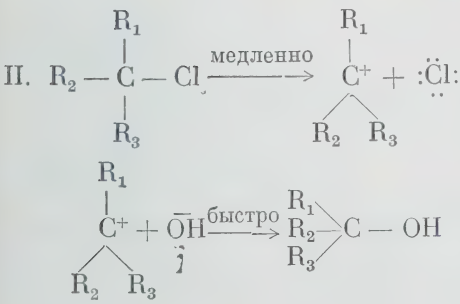
I.



(переходное состояние)

S_N2 (бимолекулярный процесс, протекающий с вальденовским обращением)

II.



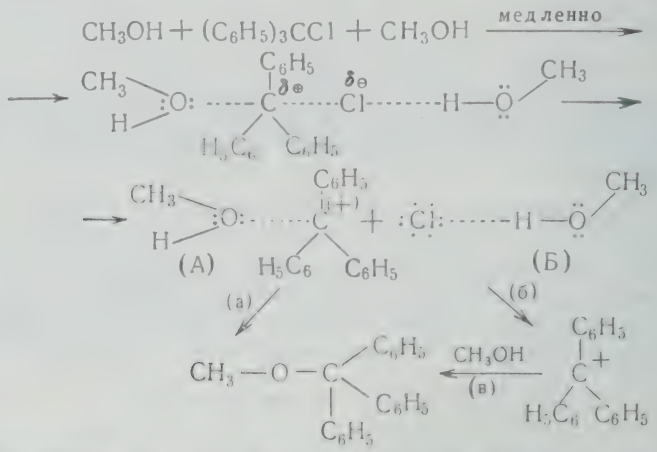
медленно

быстро

S_N1 (мономолекулярный процесс)

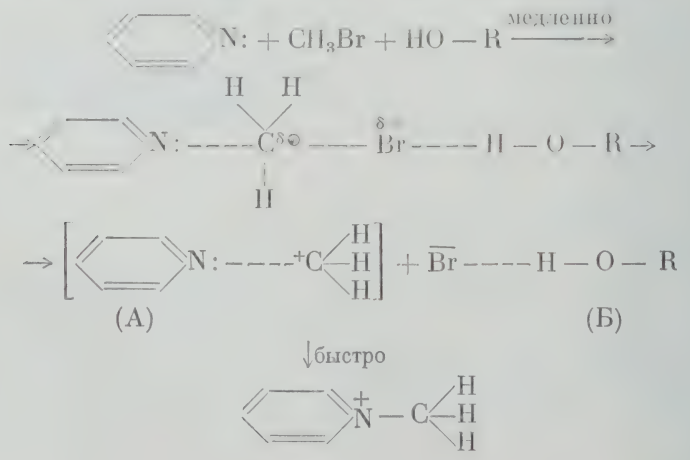
В последнее время Свэн [2], подтвердив существование двух механизмов гидролиза галоидных алкилов, показал, что этот гидролиз протекает сложнее, представляя собой в обоих случаях тримолекулярный процесс (реакция идет тогда и только тогда, когда одновременно атакуются и углерод, и связанный с ним галоид).

Согласно Свэну, например, алкоголиз трифенилхлорметана метиловым спиртом в сухом бензоле протекает по следующей схеме:



Самая медленная стадия реакции — процесс тримолекулярный; иондипольная связь в сольватированном катионе (А) может превратиться в ковалентную (стадия «а»), но может также, в силу относительной устойчивости трифенилметилкатиона, разорваться (стадия «б»). В последнем случае образовавшийся плоский трифенилметилкатион может быть атакован молекулой метилового спирта равновероятно как с одной, так и с другой стороны. Такой механизм замещения предложено называть (в отличие от S_N1) «карбониевым механизмом» [2].

Реакции нуклеофильного замещения у галоидных алкилов типа галоидных метилов отличаются, согласно Свэну, от только что рассмотренного случая лишь характером сольватированного катиона (А). Так, например, реакция бромистого метила с пиридином в присутствии гидроксилсодержащих соединений протекает по следующей схеме:



В силу малой устойчивости катиона метила ион карбония (А) фактически не существует в свободном состоянии, мгновенно превращаясь в катион метилпиридиния.

Такой механизм замещения предложено называть (в отличие от S_N2) «механизмом прямого замещения» [2].

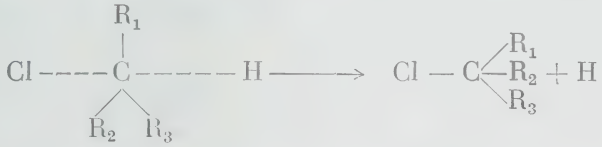
Радикальное замещение в жирном ряду изучено несравненно слабее, однако и здесь стереохимическая сторона процесса может считаться выясненной [3]. Так было показано, что атомное галоидирование парафиновых углеводородов идет по схеме:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ll} \text{(а)} & Cl\cdot + H-CR_3 \rightarrow H-Cl + \cdot CR_3 \\ \text{(б)} & R_3C\cdot + Cl-Cl \rightarrow R_3CCl + \cdot Cl \end{array} \qquad \text{и т. д.,}$$

а не по схеме

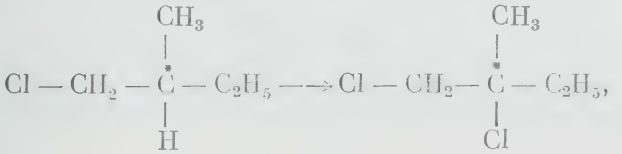
$$\text{II.}\quad \begin{array}{ll} \text{(а)} & Cl\cdot + H-CR_3 \rightarrow Cl-CR_3 + \cdot H \\ \text{(б)} & H\cdot + Cl-Cl \rightarrow H-Cl + \cdot Cl \end{array} \qquad \text{и т. д.}$$

Так как реакция I приводит к образованию свободного радикала $\cdot CR_3$, имеющего плоскую конфигурацию, то эта реакция (стадия «б»), если исходить из оптически активного углеводорода $HCR_1R_2R_3$, должна привести к образованию рацемического галоидопроизводного. С другой стороны, реакция II должна идти через стадию переходного состояния



и приводить к образованию оптически активного галоидопроизводного.

При хлорировании оптически активного хлористого изоамила в 1,2-дихлор-2-метилбутан как фотохимически, так и с помощью хлористого сульфурила и перекиси бензоила образуется оптически неактивное вещество



что и служит доказательством протекания этой реакции радикального замещения по механизму I.

В отличие от нуклеофильного и радикального замещения до настоящего времени не было никаких исследований механизма электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома и прежде всего его стереохимического течения.

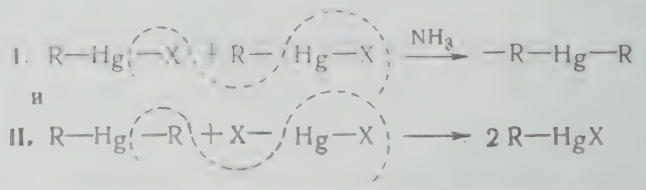
Такое положение не случайно, так как в отличие от легкодоступных оптически активных галоидных алкилов, применяемых при исследовании механизма нуклеофильного замещения, оптически активные металлоорганические соединения, пригодные для исследования механизма электрофильного замещения, крайне трудно доступны.

Мы[1] получили [4, 5] возможность исследовать стереохимию электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома вследствие того, что разработанная нами реакция бромпроизводных жирного и жирно-ароматического рядов с металлической ртутью

$$R-Br + Hg \rightarrow R-HgBr$$

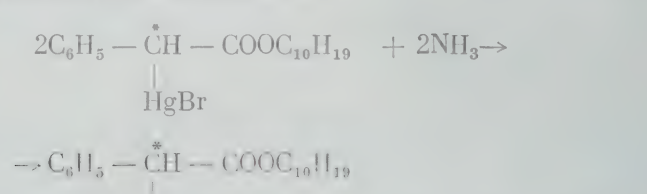
открыла простой путь к получению оптически активных ртутноорганических соединений с ртутью при асимметрическом атоме углерода [6,7].

В качестве объекта исследования нами было избрано две реакции электрофильного замещения, одна из которых представляет собой симметризацию ртутноорганических солей под действием аммиака, а вторая — взаимодействие симметричных ртутноорганических соединений с галоидной ртутью

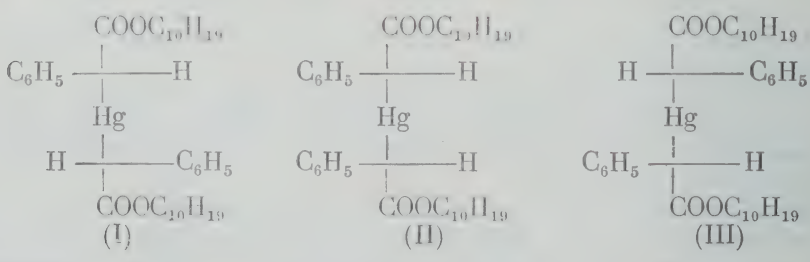


В качестве исходных ртутноорганических соединений были использованы синтезированные нами [7] диастереомерные *l*-ментиловые эфиры α-броммеркурфенилуксусной кислоты, у которых ртуть связана с асимметрическим атомом углерода.

При симметризации одного из диастереомеров *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты:



формально возможно образование следующих изомеров симметричного α-меркурированного ментилового эфира фенилуксусной кислоты:



[1] Отдельные части работы выполнены совместно с С. С. Поддубной и М. А. Беспрозванным.

1. Если симметризация происходит с сохранением конфигурации при асимметрических атомах углерода у обеих молекул исходного вещества, то возможно образование только одного изомера конечного симметричного ртутноорганического соединения (I) или (III) в зависимости от конфигурации исходного вещества.

2. Если симметризация протекает с сохранением конфигурации одной молекулы исходного вещества и с рацемизацией второй молекулы, то возможно образование двух изомеров (I) и (II) или (II) и (III) в зависимости от конфигурации исходного вещества.

3. Если симметризация происходит с сохранением конфигурации одной молекулы исходного вещества и с обращением конфигурации второй молекулы, то возможно образование одного изомера (II), независимо от конфигурации исходного вещества.

4. Если симметризация происходит с обращением конфигурации у одной молекулы исходного вещества и с рацемизацией второй молекулы, то возможно образование двух изомеров (II) и (III) или (I) и (II) в зависимости от конфигурации исходного вещества.

5. Если симметризация происходит с обращением конфигурации у обеих молекул исходного вещества, то возможно образование только одного изомера (III) или (I) в зависимости от конфигурации исходного вещества.

6. Если симметризация происходит с рацемизацией обеих молекул, то независимо от конфигурации молекул исходного вещества, должны образоваться все три возможных изомера конечного симметричного ртутноорганического соединения.

При проведении симметризации *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$ — 95° и т. пл. 161—162° [диастереомер (I)] образуется один единственный изомер симметричного ртутноорганического соединения с $[\alpha]_D^{18}$ — 21,4° и т. пл. 119—122°. При проведении симметризации *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$—49,3° и т. пл. 152—154° [диастереомер (II)] образуется другое (также единственное) симметричное ртутноорганическое соединение с $[\alpha]_D^{18}$—7,7° и т. пл. 118—120° [8].

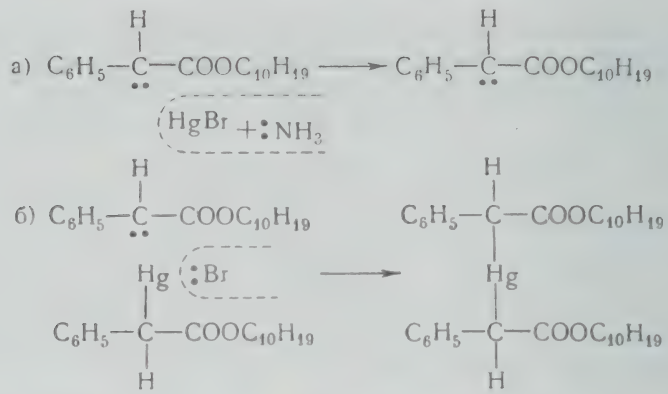
Таким образом, варианты 2, 4 и 6 отпадают, как противоречащие факту образования только одного стереоизомера симметричного ртутноорганического соединения. Вариант 5 невозможен, так как при симметризации затрагивается асимметрический атом углерода только одной исходной молекулы ртутноорганической соли. Вариант 3 отпадает в связи с тем, что в этом случае должно происходить образование одного и того же изомера симметричного ртутноорганического соединения при симметризации как исходного диастереомера (I), так и исходного диастереомера (II).

Таким образом, мы пришли к выводу, что симметризация происходит с сохранением конфигурации при асимметрических атомах углерода у обеих молекул исходного вещества[1] (вариант 1). Реакция симметризации может быть представлена следующей схемой[2].

---

[1] Такое течение реакции симметризации свидетельствует о том, что свободная электронная пара способна закреплять конфигурацию углеродного атома подобно тому, как это имеет место в случае атома серы [9].

[2] То, что разрыв связи —C:|HgBr происходит именно так, как это указано на схеме, видно из следующего сопоставления: разрыв связи —C|:HgBr невозможен,



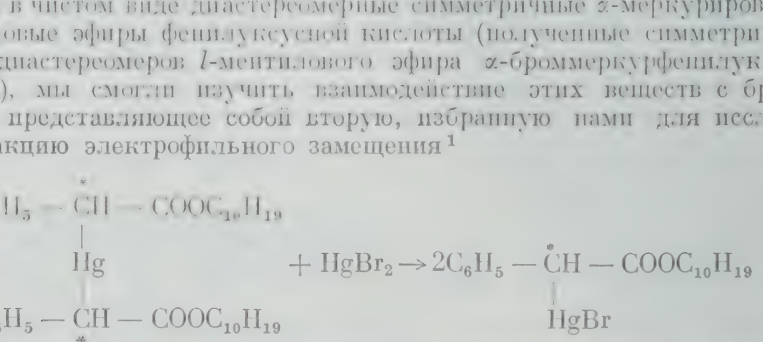
Таким образом, в данном случае электрофильное замещение

$$(R - HgBr + R - HgBr \xrightarrow{NH_3} R - Hg - R)$$

протекает с сохранением конфигурации асимметричного углеродного атома.

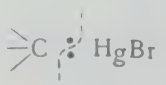
Насколько нам известно из литературы, исследование механизма реакции симметризации никем никогда не проводилось; настоящая работа является первой в этой области. По всей вероятности, стереохимическое течение реакции симметризации ртутноорганических соединений жирного ряда под действием алкоголятов щелочных металлов, цианистого и роданистого калия (натрия), гидразина и других нуклеофильных реагентов таково же, как и в исследованном нами случае.

Имея в чистом виде диастереомерные симметричные α-меркурированные *l*-ментиловые эфиры фенилуксусной кислоты (полученные симметризацией чистых диастереомеров *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты), мы смогли изучить взаимодействие этих веществ с бромной ртутью, представляющее собой вторую, избранную нами для исследования, реакцию электрофильного замещения[1]



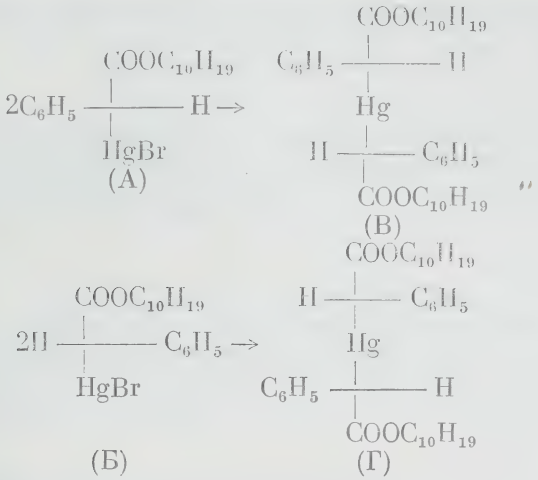
Образование симметричных ртутноорганических соединений, как было показано выше, происходит с сохранением конфигурации у асимметрических атомов углерода обеих исходных молекул ртутноорганических солей

так как связан с образованием аниона $\overset{(-)}{HgBr}$; если бы связь C–Hg разрывалась гомолитически, то образовавшийся свободный радикал принимал бы плоскую конфигурацию,



что приводило бы к образованию двух, а не одного диастереомерных симметричных ртутноорганических соединений.

[1] Трудно сомневаться в том, что реакции этого типа, где в качестве реагентов могут участвовать как галоидная ртуть, так и сильно диссоциирующие соли ртути [10], являются реакциями электрофильного замещения.



(I)

(II)

Реакция симметричных ртутноорганических соединений (В и Г) с бромной ртутью теоретически может протекать следующими путями:

1. Сохраняется конфигурация у обоих асимметрических атомов углерода. В таком случае образующийся ментиловый эфир α-меркурфенилуксусной кислоты должен быть тем же самым диастереомером, из которого было получено (симметризацией аммиаком) данное симметричное ртутноорганическое соединение. Так, например, в этом случае симметричное соединение с $[\alpha]_D^{18}$ — 21,4°, которое получено симметризацией $C_6H_5—\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}—COOC_{10}H_{19}$ с $[\alpha]_D^{18}$ —96,5°, при реакции с бромной ртутью должно дать $C_6H_5—\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}—COOC_{10}H_{19}$ с $[\alpha]_D^{18}$ — 96,5°; симметричное же соединение с $[\alpha]_D^{18}$ — 7,7° (полученное из $C_6H_5—\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}—COOC_{10}H_{19}$ с $[\alpha]_D^{18}$ — 49,3°) при реакции с $HgBr_2$ должно дать ртутноорганическую соль с $[\alpha]_D^{18}$ — 49,3°.

2. Конфигурация одного атома углерода сохраняется, а другого обращается. В этом случае реакция обоих симметричных ртутноорганических соединений (как В, так и Г) с $HgBr_2$ должна привести к одному и тому же результату — образованию эквимолекулярной смеси диастереомеров $C_6H_5—\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}—COOC_{10}H_{19}$.

3. Реакция симметричных соединений с $HgBr_2$ сопровождается сохранением конфигурации у одного атома углерода и рацемизацией второй половины молекулы[1]. В этом случае при взаимодействии симметричного ртутноорганического соединения, обладающего $[\alpha]_D^{18}$ — 21,4°, с бромной

[1] Так как при реакции с бромной ртутью явным образом затрагивается только один из двух асимметрических атомов углерода, то мы не рассматриваем следующие невероятные варианты:

1) обращение конфигурации обеих половин молекулы;

2) обращение конфигурации одной половины молекулы и рацемизация второй половины молекулы;

3) рацемизация обеих половин молекулы.

ртутью должна образоваться смесь диастереомерных $C_6H_5-\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}-COOC_{10}H_{19}$, состоящая на 75% из соединения с $[\alpha]_D^{18}$ — 96,5° и на 25% — из соединения с $[\alpha]_D^{18}$ — 49,3°. При реакции симметричного соединения, обладающего $[\alpha]_D^{18}$ — 7,7°, с бромной ртутью должна образоваться смесь диастереомерных $C_6H_5-\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}-COOC_{10}H_{19}$, состоящая на 75% из соединения с $[\alpha]_D^{18}$ — 49,3° и на 25% — из соединения с $[\alpha]_D^{18}$ — 96,5°.

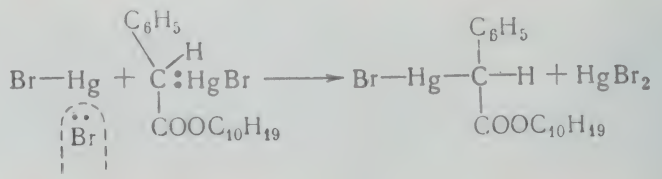
В действительности, при взаимодействии с бромной ртутью как симметричного соединения с $[\alpha]_D^{18}$ — 21,4°, так и симметричного соединения с $[\alpha]_D^{18}$ — 7,7° образуется эквимолекулярная смесь диастереомеров $C_6H_5-\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}-COOC_{10}H_{19}$, что и является доказательством протекания исследуемой реакции по второму варианту.

Для того чтобы считать сделанный вывод о механизме электрофильной реакции симметричного ртутноорганического соединения с бромной ртутью надежным, необходимо было устранить одно существенное затруднение. В самом деле, так как исследуемая реакция протекает при кипячении ацетонового раствора смеси эквимолекулярных количеств симметричного ртутноорганического соединения и бромной ртути в течение 6 час., необходимо считаться с возможностью вторичной «рацемизации» образующихся несимметричных ртутноорганических диастереомеров. Такой «рацемизации» можно ожидать при кипячении ацетонового раствора любого из диастереомеров $C_6H_5-\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}-COOC_{10}H_{19}$ с бромной ртутью; последняя присутствует в реакционной смеси наряду с симметричным и несимметричным ртутноорганическими соединениями, так как исследуемая реакция, обратная симметризации, протекает довольно медленно.

В отсутствие бромной ртути, при кипячении спиртовых или ацетоновых растворов симметричных и несимметричных диастереомеров «рацемизации» не происходит, о чем свидетельствует возможность разделения диастереомеров путем дробной перекристаллизации.

Специальное исследование показало, что если, например, несимметричный диастереомер с $[\alpha]_D^{18}$ — 95° при 8-часовом кипячении его в ацетоновом растворе полностью сохраняет угол вращения, то 6-часовое кипячение его ацетонового раствора с бромной ртутью приводит к частичной «рацемизации»[1]. Угол вращения становится равным $[\alpha]_D^{18}$ — 80,2° (угол вращения

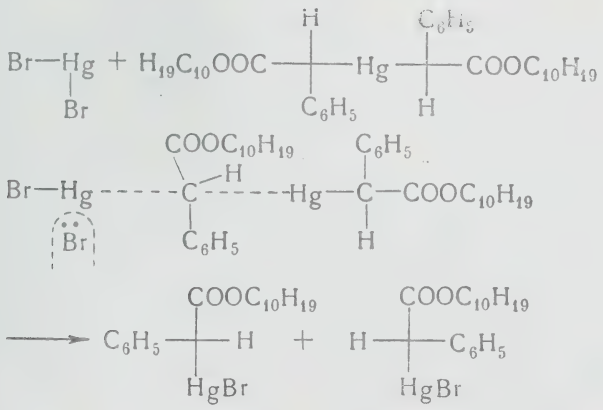
[1] На основании этого факта уже можно сделать предположение о том, что реакция электрофильного замещения несимметричного ртутноорганического изомера с бромной ртутью протекает с обращением конфигурации:



эквимолекулярной смеси диастереомеров $[\alpha]_D^{18} - 73°$). Таким образом, взаимодействие $HgBr_2$ с $C_6H_5-\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}-COOC_{10}H_{19}$ протекает медленно. Это давало нам основание надеяться, что в случае наличия смеси симметричного ртутноорганического соединения, несимметричного ртутноорганического соединения и бромной ртути последняя будет реагировать с симметричным соединением, не затрагивая $C_6H_5-\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}-COOC_{10}H_{19}$.

Специальный опыт подтвердил это предположение. При 8-часовом кипячении ацетонового раствора эквимолекулярных количеств бромной ртути и симметричного ртутноорганического соединения вместе с двойным количеством чистого диастереомера $C_6H_5-\underset{\underset{HgBr}{|}}{CH}-COOC_{10}H_{19}$ с $[\alpha]_D^{18} - 96°$ бромная ртуть прореагировала только с симметричным соединением, не затронув несимметричного. На основании выше изложенного можно определенно утверждать, что в случае проведения реакции симметричных α-меркурированных ментиловых эфиров фенилуксусной кислоты с бромной ртутью вторичная «рацемизация» несимметричных диастереомеров не имеет места.

Получение эквимолекулярной смеси несимметричных диастереомеров (А) и (Б) при взаимодействии симметричных диастереомеров (В) и (Г) с бромной ртутью доказывает, что эти реакции электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома протекают с обращением конфигурации последнего



Таким образом, реакция электрофильного замещения бромной ртути с симметричными α-меркурированными ментиловыми эфирами фенилуксусной кислоты протекает с обращением конфигурации у асимметрического атома углерода, а реакция симметризации ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты, представляющая собой также реакцию электрофильного замещения, протекает с сохранением конфигурации. Это обстоятельство можно понять, если предположить, что механизм электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома может изменяться в зависимости от углеводородного радикала, замещаемого атома (или группы атомов) и характера растворителя, как это имеет место при нуклеофильном замещении. В таком случае реакции электрофильного

замещения, идущие с сохранением конфигурации, должны соответствовать реакциям нуклеофильного замещения, протекающим по механизму S_N1 (точнее, по «карбониевому механизму» [2]), а реакции электрофильного замещения, идущие с обращением конфигурации, должны соответствовать реакциям нуклеофильного замещения, протекающим по механизму S_N2 (точнее, по «механизму прямого замещения» [2]).

Если реакции нуклеофильного замещения, например гидролиз галоидных алкилов, по S_N1 легко идут в среде полярных электрофильных веществ, например в среде муравьиной кислоты, то реакции электрофильного замещения ртутноорганических (и других металлоорганических) соединений по S_E1 должны облегчаться при наличии таких полярных нуклеофильных веществ, как аммиак, что и имеет место в одном из исследованных нами случаев.

Таким образом, различное стереохимическое течение исследованных нами реакций электрофильного замещения, по нашему мнению, объясняется различными их механизмами

$$\left.\begin{array}{l} R-Hg-R + HgBr_2 \rightarrow 2R-HgBr \\ R-HgBr \xrightarrow[:NH_3]{\text{медленно}} R:^{(+)} + HgBr \\ R: + \underset{\underset{Br}{|}}{Hg}-R \xrightarrow{\text{быстро}} R-Hg-R + Br^{(-)} \end{array}\right\} \begin{array}{l} S_E2 \\ \\ S_E1 \end{array}$$

Это предположение, естественно, нуждается в проверке при помощи кинетических методов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hughes, C. Ingold, C. Patel. J. Chem. Soc., 526 (1933); E. Hughes, C. Ingold. Там же, 1571 (1933); J. Gleave, E. Hughes, C. Ingold. Там же, 236 (1935); E. Hughes, C. Ingold. Там же, 244 (1935); 255 (1936); E. Hughes. Там же, 255 (1935); E. Hughes, U. Shapiro. Там же, 1177 (1937); K. Cooper, E. Hughes. Там же, 1183 (1937); L. Bateman, E. Hughes. Там же, 1187 (1937); E. Hughes, U. Shapiro. Там же, 1192 (1937); L. Bateman, E. Hughes, C. Ingold. Там же, 881(1938).
2. C. Swain. J. Am. Chem. Soc., 70, 1119 (1948); 71, 2989 (1949).
3. H. Brown, M. Kharasch, T. Chao. J. Am. Chem. Soc., 62, 3435 (1940).
4. О. А. Реутов, М. А. Беспрозванный. ДАН СССР, 80, 765 (1951).
5. О. А. Реутов, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 655 (1953).
6. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная. ДАН СССР, 88, 483 (1953).
7. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная. Изв. АН СССР, ОХН, 649 (1953).
8. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная. Изв. АН СССР, ОХН, 850 (1953).
9. H. Phillips, J. Kenyon и сотр. J. Chem. Soc., 127, 2552 (1925); 2079 (1926); 188 (1927).
10. G. Woolett, V. Coulter. J. Am. Chem. Soc., 56, 1922 (1934).

Е. А. ШИЛОВ

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ В КИНЕТИКЕ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучение разнообразных гетеролитических реакций приводит к заключению, что они проходят через донорно-акцепторный переходный комплекс, в котором органическая молекула подвергается одновременному действию агентов двоякого рода: одни проявляют нуклеофильное, другие электрофильное сродство [1, 2].

В общем случае переходный комплекс оказывается тримолекулярным и может быть выражен схемой

$$D \rightarrow M \rightarrow A, \qquad (1)$$

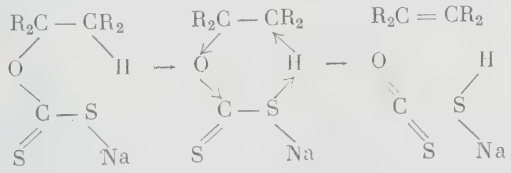
где D — донор электронов; M — рассматриваемая органическая молекула; A — акцептор электронов, а стрелки представляют перемещение электронного дублета в переходном комплексе.

Во многих случаях переходные комплексы гетеролитических реакций принимают замкнутую кольцевидную форму, которую изображает схема (2)

$$D \rightarrow M \rightarrow A. \qquad (2)$$

Тримолекулярные схемы (1) и (2) относятся к основному узлу, или элементарному акту, гетеролитической реакции. Формально, по своему составу переходный комплекс может оказаться полимолекулярным, если D и A будут представлены сложным молекулами, например сольватами; он может быть би- или мономолекулярным, если молекула M сама имеет структуру, соответствующую части комплекса $D \rightarrow M \rightarrow A$.

Например, в известной реакции разложения ксантогеновых эфиров (реакция Чугаева), кинетически мономолекулярной, переходный комплекс также мономолекулярен



Тем не менее и в переходном комплексе чугаевской реакции мы различаем одновременные переходы $D \rightarrow M$ и $M \rightarrow A$, что составляет наиболее важную отличительную черту донорно-акцепторного механизма.

Образование тримолекулярных комплексов происходит обычно в две последовательные стадии, и мы можем отличать поэтому акцепторно-донорные, или электрофильные, и донорно-акцепторные, или нуклеофильные, реакции. Первые можно выразить схемой[1] $D \rightarrow (M \rightarrow A)$, вторые — схемой $(D \rightarrow M) \rightarrow A$.

Принцип донорно-акцепторного механизма в электронной теории органических соединений противопоставляется другим современным представлениям, в которых гетеролитические реакции понимаются как бимолекулярные ионные процессы [3, 4], где широко допускаются карбоний- (или карбений-) ионы, а тримолекулярные комплексы трактуются как частный и по существу не имеющий значения случай.

Экспериментальные обоснования донорно-акцепторного механизма

Принцип $D \rightarrow M \rightarrow A$ находит свое обоснование прежде всего в анализе экспериментальных данных о протекании типических гетеролитических реакций.

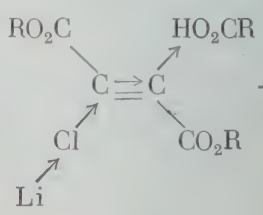
В частности, образование смешанных соединений в некоторых реакциях присоединения доказывает тримолекулярный состав переходного комплекса. Так, для электрофильной реакции образования 2-хлорэтанола из этилена, воды и хлора точно установлено, что она протекает через молекулярный хлор, а не через HOCl [5]. Очевидно, она не может не быть тримолекулярной. Согласно принципу $D \rightarrow M \rightarrow A$, мы представим реакцию такой схемой:

$$Cl_2 + C_2H_4 + H_2O \rightarrow (C_2H_4 \rightarrow Cl_2) + H_2O \rightarrow H_2C \leftrightarrows CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow H^+ + HOCH_2CH_2Cl + Cl^-$$

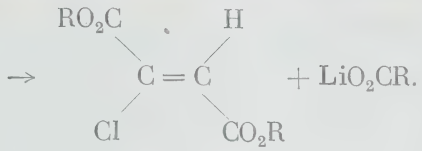
Среди нуклеофильных реакций найдем аналогичное доказательство в случае присоединения HCl из смеси LiCl и уксусной кислоты к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты [6]. Изучение кинетики этой реакции показало, что ее непосредственным агентом является LiCl, а не HCl. Учитывая, что в результате реакции получается хлорфумаровый эфир, мы должны написать такую схему реакции:

$$LiCl + RO_2C - C \equiv C - CO_2R + HO_2CR \rightarrow$$



$\rightarrow$

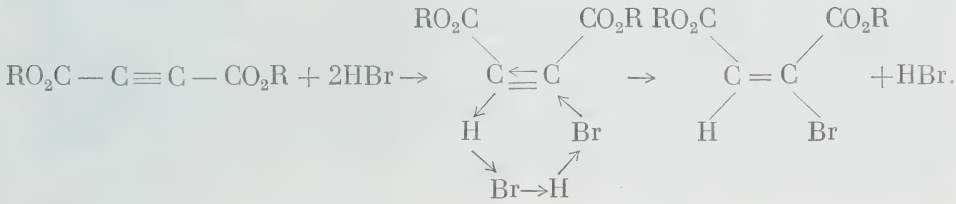
[1] Химики так называемой «английской школы» относят понятия нуклеофильной и электрофильной реакции к стадии воздействия на углерод рассматриваемой молекулы. Приведенное определение не связано с этим условием.



Теперь уже довольно многочисленны случаи, в которых образование смешанных соединений может служить доказательством промежуточного появления донорно-акцепторных комплексов. Надо, конечно, иметь в виду, что такого рода данные могут считаться убедительными только при условии, что состав активных агентов реакции точно установлен с помощью того или другого независимого метода.

Другой аргумент в пользу тримолекулярной формы переходных комплексов мы находим в стереохимических отношениях при реакциях присоединения. В особенности образование транс-изомеров из ацетиленовых производных неизбежно ведет к заключению, что реагенты действуют с разных сторон группировки $C \equiv C$. В донорно-акцепторной схеме такая возможность сама собой понятна, а склонность к образованию фумароидных производных находит объяснение в электродинамических свойствах переходного комплекса.

С другой стороны, реакции присоединения могут приводить и к цис-изомерам. Образование кольчатых переходных комплексов, повидимому, благоприятно для такого стереонаправления и, может быть, является даже его необходимым условием. Примером может служить образование бромма леинового эфира при действии HBr на ацетилендикарбоновый эфир. Кинетические и стереохимические данные для этой реакции [7] приводят к представлению, что она идет путем образования замкнутого переходного комплекса



С кинетической стороны донорно-акцепторный тримолекулярный механизм проявляется в уравнениях скорости третьего порядка. Сюда относятся: реакция присоединения бромистого водорода к ацетилендикарбоновому эфиру [7], где кинетическое уравнение имеет форму

$$-\frac{d\,[\mathrm{HBr}]}{dt} = k\,[\mathrm{M}]\,[\mathrm{HBr}]^2;$$

реакция енолизации ацетона в присутствии аминокислот [8], когда скорость реакции выражается уравнением

$$-\frac{d\,[\mathrm{M}]}{dt} = k \cdot [\mathrm{M}] \cdot \Gamma \cdot \Gamma^-$$

(Γ и Γ^- — концентрации глицина и глицин-аниона), и другие реакции.

Однако во многих других случаях кинетика оказывается би- или мономолекулярной, нередко соответствуя стехиометрическому уравнению. Сюда относятся типические реакции обмена у насыщенного атома углерода (S_N2 и S_N1 «английской школы»), щелочной и кислый гидролиз сложных эфиров и аналогичные реакции, в особенности обширная группа

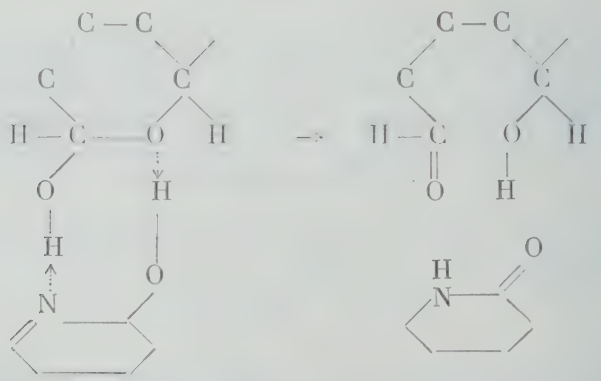
реакций замещения в ароматических системах. По принципу $D \rightarrow M \rightarrow A$ для электрофильного ароматического замещения надо предполагать переходный комплекс в форме $(A^+ \leftarrow MH) \leftarrow D \rightarrow AM + HD$. Однако в кинетике реакции между агентом A^+ и ароматическим соединением большей частью незаметно роли протон-акцептора D: скорость реакции описывается уравнением второго порядка (иногда появляются и тримолекулярные уравнения, однако оказывается, что они связаны не с протон-акцепторным действием, а с реакцией образования того или другого активного агента). Так, скорость нитрозирования пропорциональна квадрату концентрации HNO_2, потому что реакция идет через N_2O_3 [4а].

Именно кинетические отношения являются, мне кажется, главной причиной того, что идея тримолекулярного донорно-акцепторного комплекса до сих пор не получила общего признания.

Между тем известно, что кинетические уравнения указывают состав участников реакции только до наиболее медленной стадии реакции и не могут ничего сказать о том, какие компоненты появляются в последующих стадиях. Однако, когда находят подходящий метод исследования, обнаруживается, что и замещения второго или первого кинетического порядка проходят через тримолекулярный переходный комплекс.

Для реакций замещения у насыщенного атома углерода эту идею высказал и обосновал в последнее время Суэйн [2]. Он показал, что типические мономолекулярные реакции в сущности только квазимономолекулярны; они становятся тримолекулярными, когда учитывают действие молекул растворителя или, вообще, доноров и акцепторов. Так, мономолекулярный алкоголиз трифенилхлорметана, когда его ведут в бензольном растворе, подчиняется тримолекулярному кинетическому уравнению $v = k[M][CH_3OH]^2$ или $v = k'[M][CH_3OH][C_6H_5OH]$ (в случае добавки фенола).

Заслуживает внимания наблюдение Суэйна, что закрепление донорной и акцепторной групп в одной молекуле значительно усиливает эффект их совместного действия [2б]. Например, 2-оксипиридин оказывается во много раз более активным катализатором мутаротации тетраметилглюкозы, чем эквивалентная смесь фенола и пиридина. Переходный комплекс принимает, повидимому, форму кольца



Таким образом, схема $D \rightarrow M \rightarrow A$ оказывается благоприятнее для развития реакции, чем $D \rightarrow M \rightarrow A$, что обусловлено, вероятно, причинами стерического рода. Неизвестно, однако, в какой степени эффект закреп-

ления донорно-акцепторных групп распространяется на другие гетеролитические реакции.

В кинетике ароматических замещений тоже встречаются случаи, когда бимолекулярная реакция фактически оказывается только квазибимолекулярной. Как метод, в этом отношении заслуживает внимания исследование изотопного эффекта. В частности, для реакции сульфирования было показано, что тритий-ион отщепляется от бензольного кольца при замещении медленнее, чем протон, и что, следовательно, в кинетике сульфирования должно быть учтено действие протон-акцептора [9]. В реакции нитрования изотопного эффекта не было обнаружено, что не доказывает, конечно, ничего другого, кроме того, что участие протон-акцептора не лимитирует общей скорости нитрования.

Таковы важнейшие экспериментальные обоснования для принципа донорно-акцепторного механизма гетеролитических реакций.

Чтобы оценить их значение, надо принять во внимание, что каждая из приведенных реакций представляет некоторый типический случай, который может служить общей схемой для множества аналогичных гетеролитических процессов. Мы приходим, наконец, к общему принципу, который охватывает разнообразные виды гетеролитических реакций замещения, присоединения — отщепления и перегруппировок.

Можно поставить обратный вопрос: имеют ли место гетеролитические реакции, которые идут не по принципу донорно-акцепторного механизма?

Такой случай мы находим, повидимому, в диеновых синтезах, где реакции протекают через бимолекулярный комплекс, не нуждаясь в участии доноров и акцепторов. Элементарный акт этих присоединений происходит, я думаю, по схеме бирадикального агента, однако в сродстве молекулы диенофила индуктивные влияния выражены очень заметно. Можно, повидимому, рассматривать диеновые реакции как промежуточные между ионоидными и радикальными.

Можно отметить далее мономолекулярные реакции расщепления галоидных алкилов и сложных эфиров (изучавшиеся в последнее время Бартоном и сотрудниками [10]). Эти реакции состоят, повидимому, в простом нерадикальном и некаталитическом распаде молекулы по схеме

$$\begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ \vdots \quad\;\; \vdots \\ H - X \end{array} \rightarrow H_2C = CH_2 + HX.$$

Они протекают в условиях, очень отличных от условий обычных гетеролитических реакций, — в газовой фазе при температуре около 400°.

Вероятно, и другие относительно немногочисленные реакции представят случаи, когда общая донорно-акцепторная схема неприменима. Учитывая эти ограничения, надо все-таки считать ее весьма общим принципом гетеролитических реакций.

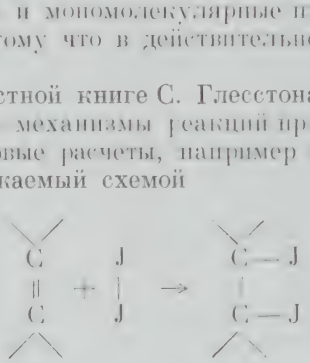
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО МЕХАНИЗМА

Принцип $D \rightarrow M \rightarrow A$, выведенный как эмпирическое обобщение из анализа многочисленных и типических гетеролитических реакций, должен иметь физическое обоснование, связанное с электронной природой реагирующих молекул.

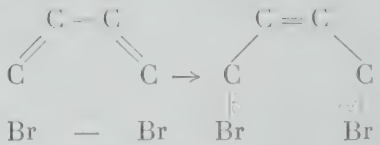
Однако теоретические обоснования для принципа $D \rightarrow M \rightarrow A$, к сожалению, еще не даны в строгой количественной форме.

Теоретики до сих пор не считались с этим принципом. Они рассматривали бимолекулярные и мономолекулярные процессы, которые нередко являются фикциями, потому что в действительности химические реакции идут другими путями.

В частности, в известной книге С. Глесстона, К. Лейдлера и Г. Эйринга [11] фиктивны все механизмы реакций присоединения, для которых делаются квантово-волновые расчеты, например механизм присоединения иода к олефинам, выражаемый схемой



или присоединения брома к диенам, для которого допускается схема



В действительности эти реакции идут или как тримолекулярные, или как радикальные.

Известная энергетическая схема бимолекулярной реакции замещения [12] лучше связана с действительным механизмом реакции. Однако, упуская роль акцептора, она не может охватить реакции замещения во всех их существенных особенностях.

Рассматривая вопрос качественным образом, мы замечаем, что с энергетической стороны образование тримолекулярного переходного комплекса выгоднее, чем какой-нибудь другой путь гетеролитической реакции, потому что реакция промежуточного бимолекулярного комплекса $D \rightarrow M$ или $M \rightarrow A$ с акцептором или донором привносит дополнительную энергию, что имеет или может иметь своим результатом соответствующее снижение энергии активации.

В реакциях замещения в полярных растворителях, переходя от обычной бимолекулярной схемы к тримолекулярной, мы учитываем энергию образования сольвата между вытесняемой группой и молекулой растворителя

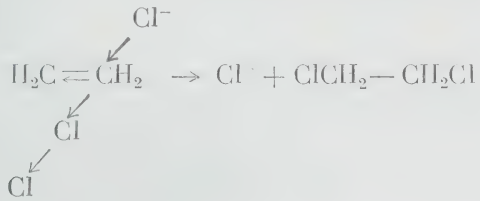
$$Y^- + B - X + S \rightarrow (Y \rightarrow B \rightarrow X \rightarrow S)^- \rightarrow YB + X^- \cdot S.$$

Более того, можно заметить, что несольватированный X-анион вообще фикция. Нет оснований для того, чтобы допустить возможность его отделения в несольватированном виде. Считают, однако, что явление сольватации несущественно, раз оно не учитывается в кинетическом уравнении. Это, на мой взгляд, методологическая ошибка, которая приводит к тому, что исследователи упускают нередко важные факты и выводы из своих наблюдений.

В теории гетеролитического присоединения имеют значение те же принципы, но дополнительно возникает вопрос о том, почему невозможно или затруднено фронтальное бимолекулярное присоединение; почему не действует простая схема четырехзвенного промежуточного комплекса, которая еще недавно считалась многими естественной и необходимой.

Ответ, повидимому, сводится к тому, что в четырехчленном комплексе нет благоприятных условий для развития гетерополярной реакции: один и тот же электронный дублет π-связи, попадая под действие двух равноценных атомов хлора, не может образовать ковалентной связи только с одним из них. Такой способ присоединения не может поэтому конкурировать с тримолекулярным механизмом, где изменения реагирующих молекул развиваются самым естественным путем, не встречая значительных сопротивлений.

Первая стадия реакции состоит, по нашему мнению, в образовании комплексного соединения между молекулой ненасыщенного соединения и акцептором или донором. Если для примера взять электрофильную реакцию хлорирования этилена в присутствии хлор-иона, то промежуточный комплекс может быть представлен формулой $C_2H_4 \rightarrow Cl_2$, означающей, что связь между молекулами образуется с помощью электронного дублета этилена, входящего в электронную систему молекулы хлора. В комплексе $C_2H_4 \rightarrow Cl_2$ образованы полюсы электрофильного сродства, которые притягивают хлор-ион. В результате образуется переходный комплекс, отделяющий хлор-ион и образующий молекулу дихлорэтана



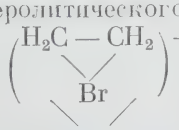
Первая стадия реакции — образование бимолекулярного комплекса — связана с малой энергией активации и протекает чрезвычайно быстро, подобно реакциям образования аммониевых или оксониевых форм. Во второй стадии одновременное вступление и удаление хлор-иона дает возможность иметь малую энергию активации: расход энергии на разрыв связи Cl — Cl компенсируется энергией образования связи C — Cl.

Электростатический эффект одноименных зарядов приводит к тому, что атомы хлора располагаются на противоположных концах переходного комплекса и, следовательно, в транс-положении.

Это расположение находит аналогию в механизме вальденовского обращения, для которого дано теоретическое обоснование необходимости комплекса соответствующей конфигурации. Нет сомнения, что аналогичную теорию можно построить и для гетеролитических реакций присоединения и отщепления.

О СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В современной литературе, особенно американской, заметна тенденция рассматривать промежуточные комплексы как настоящие карбоний-катионы. Например, Хаммет, следуя Робертсу и Кимбалу [13], принимает в схеме гетеролитического бромирования этилена промежуточный комплекс катиона



Я, со своей стороны, думаю, что поляризация в промежуточном комплексе не заходит так далеко. Те же молекулы хлора, которые с этиле-

ном образуют, будто бы, катион $C_2H_4Cl^+$, дают с водой кристаллическое соединение $Cl_2 \cdot 8H_2O$ и в водном растворе, конечно, гидратированы, однако вовсе не диссоциируют при этом на хлор-катион и хлор-анион и не образуют соответствующей ионной пары. Даже более полярные соединения (например, HCl в эфире), образуя $(C_2H_5)_2O \rightarrow HCl$, еще не распадаются на ионы, что видно из очень малой электропроводности его растворов. Нет поэтому оснований для того, чтобы приписать ионное состояние комплексным углеродистым соединениям с положительным углеродом, где склонность к ионизации, к образованию настоящих карбониев должна быть несравненно меньше.

Можно полагать, что в различных реакциях образуются комплексы различной степени поляризации, и настоящие ионные пары представляют собой крайний и относительно редкий случай. Гетеролитические органические реакции — это вообще не ионные, а ионоидные процессы.

Гораздо чаще возникают промежуточные формы, которым Дьюар [14] дал название π-комплексов. Квантовая теория π-комплекса до сих пор еще не построена. Изучение нуклеофильных присоединений показывает, что кроме электрофильных π-комплексов $\underset{\downarrow}{\overset{}{C}}{=}C$ ($\downarrow X^+$) и $\underset{\downarrow}{\overset{}{C}}{\equiv}C$ ($\downarrow X^+$) надо принять еще и нуклеофильные π-комплексы формы $\overset{\uparrow}{C}{\equiv}\overset{\uparrow}{C}$ ($\uparrow Y^-$) [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные факты и теоретические соображения показывают, что гетеролитические реакции в растворах управляются принципом донорно-акцепторного механизма. Актуальная задача науки состоит в том, чтобы построить количественную теорию, определяющую структуру и условия образования и распада промежуточных и переходных донорно-акцепторных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Шилов. ДАН СССР, **18**, 643 (1938); **30**, 219 (1941); Сб. «Проблемы механизма органических реакций». Изд-во АН УССР, 1954, стр. 7.
2. G. Swain. J. Am. Chem. Soc., **70**, 1119 (1948); **72**, 2794, 4578 (1950); **74**, 4108 (1952); **75**, 141 (1953); (*а*) **70**, 1120 (1948); (*б*) **74**, 2538 (1952).
3. E. Hughes. Trans. Far. Soc., **37**, 603 (1941); P. de la Mare. Quarterly Reviews, **3**, 126 (1949); E. Alexander. Principies of ionic organic reaction. N. Y. 1950; А. Ремик. Электронные представления в органической химии. ИЛ, 1950.
4. L. Hammett. Physical Organic Chemistry, 1940, стр. 148.
5. Е. А. Шилов. Журн. прикл. химии, 22, 734 (1949).
6. Е. А. Шилов, А. Е. Шилов. ДАН СССР, **91**, 873 (1953); Укр. хим. журн., **20**, 39 (1954).
7. И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов. ДАН СССР, **67**, 671 (1949).
8. Е. А. Шилов, А. А. Ясников. ДАН СССР, **84**, 297 (1952).
9. L. Melander. Arkiv Kemi, **2**, 213 (1950).
10. D. Barton. J. Chem. Soc., 2174 (1949); D. Barton, A. Head, R. Williams. Там же, 453 (1952); 1715 (1953); E. Alexander, A. Mudrak. J. Am. Chem. Soc., **73**, 59 (1951).
11. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948, стр. 242, 247.
12. N. Meer, M. Polanyi. Z. phys. Chem., B **19**, 164 (1932); W. Cowdrey, E. Hughes, C. Ingold, S. Mastermann, A. Scott. J. Chem. Soc., 1252 (1937).
13. J. Roberts, G. Kimball. J. Am. Chem. Soc., **59**, 947 (1937).
14. M. Dewar. The electronic theory of organic chemistry. Oxford, 1949, стр. 18.

М. М. ШЕМЯКИН и Л. А. ЩУКИНА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В последние годы нами с рядом сотрудников был открыт и изучен новый тип превращений органических молекул — окислительно-гидролитическое расщепление их углеродных связей, осуществляющееся в результате одновременного или чередующегося воздействия окислителей и гидролизующих средств. В итоге проведенных исследований [1—23] была создана и экспериментально обоснована общая концепция относительно сущности такого рода превращений, что позволило по-новому подойти к пониманию характера и механизма многих окислительных реакций, которые обычно рассматривались как результат воздействия на молекулы одних только окислителей без одновременного учета гидролизующего влияния среды. В настоящее время окислительно-гидролитические превращения могут быть расценены как один из важнейших типов окислительных процессов, поскольку реакции окисления очень часто осуществляются в условиях, не исключающих возможности гидролитического расщепления углеродных связей.

При изложении существа окислительно-гидролитических превращений органических соединений необходимо прежде всего подчеркнуть, что воздействие одними только окислителями обычно приводит лишь к вступлению в молекулы кислородсодержащих заместителей и не сопровождается расщеплением углеродных связей или какими-либо изменениями углеродного скелета (многочисленные примеры см. в статьях [1, 6, 11, 16, 18, 19])[1]. Однако накопление кислородсодержащих заместителей постепенно создает те структурные предпосылки, которые на определенных этапах окисления молекул обусловливают возможность гидролиза их углеродных связей. Таким образом, сами окислители во многих случаях оказываются неспособными расщеплять углеродные связи, но они предопределяют их последующее расщепление под действием гидролизующих средств, почему данный тип превращений и должен рассматриваться как окислительно-гидролитический.

Для правильного понимания окислительно-гидролитических превращений органических соединений важно знать:

1) каковы причины, характер и механизм гидролитического расщепления углеродных связей;

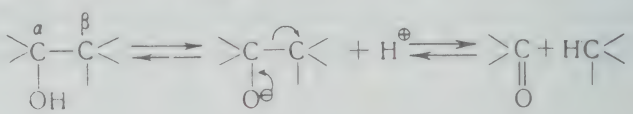
---

[1] Исключение могут составлять реакции окисления, идущие по радикальному механизму через стадии образования перекисей, а также реакции, приводящие к возникновению продуктов окисления, термически неустойчивых в данных температурных условиях.

2) почему предварительное окисление молекул может влиять на последующий гидролиз углеродных связей;

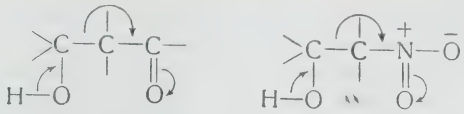
3) какова та зависимость, которая существует между степенью окисления молекул и способностью их углеродных связей подвергаться гидролитическому расщеплению.

Изучение первого вопроса [1, 3, 7, 8, 12—14, 19, 21, 22, 24—29] — причин, характера и механизма гидролитического расщепления углеродных связей — позволило прийти к выводу, что в принципе эта реакция возможна у всех тех соединений, в молекулах которых имеется или может возникать группировка атомов общего типа (I), способная при наличии определенных структурных предпосылок и соответствующих внешних условий подвергаться расщеплению по следующей общей схеме:



(I)

Круг соединений, способных претерпевать такого рода превращения, весьма широк. Он охватывает не только многие типы замещенных спиртов, но и различные типы замещенных непредельных соединений, карбонилсодержащих соединений и других, так как группировка (I) может легко возникать в результате гидратации двойных связей $>C=C<$ или в результате присоединения элементов воды, аммиака, спиртов по карбонильной группе у соединений типа $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{|}{C}<$, а также входить в состав иных группировок, например $HOOC-\underset{|}{C}<$. При этом следует иметь в виду, что процессы гидролитического расщепления реально осуществимы во всех тех случаях, когда под влиянием имеющихся в молекуле заместителей, а также под воздействием pH среды и температуры водород гидроксильной группы приобретает заметную склонность к диссоциации, а углерод-углеродная связь, подлежащая расщеплению, оказывается поляризованной в достаточно сильной степени в соответствии с приведенной выше общей схемой. Существенно, что в настоящее время можно в значительной мере предвидеть не только принципиальную возможность, но и условия осуществления процессов гидролитического расщепления углеродных связей, так как, пользуясь рядом ранее выявленных зависимостей [1, 19, 24], можно заранее учитывать влияние на эти процессы природы, числа и положения заместителей, содержащихся в молекулах, а также и влияние внешних условий. Так, установлено, что наличие у группировки (I) при α-углеродном атоме электронодонорных (например, CH_3, O^- и др.), а при β-углеродном атоме электроноакцепторных (например, COOH, CHO, NO_2 и др.) заместителей всегда способствует течению процесса гидролиза, причем в тем большей степени, чем сильнее выражен электронодонорный или электроноакцепторный характер заместителей. Особенно сильно это проявляется в тех случаях, когда имеет место не только индуктивное влияние заместителей, но и эффект сопряжения соответствующих σ- и π-связей, например, у β-оксикарбонильных соединений (II) или β-оксинитросоединений (III), расщепляющихся, как известно, чрезвычайно легко.



(II) (III)

Если же у группировки (I) и при α-, и при β-углеродном атомах содержатся заместители, одинаковые в отношении своего электронного характера (например, если оба заместителя электроноакцепторны или электронодонорны), то их влияние на процесс гидролиза углеродных связей взаимно парализуется в тем большей степени, чем более эти заместители сходны по силе своего поляризующего действия; при наличии же у α- и β-углеродных атомов одинаковых заместителей влияние последних парализуется полностью, и расщепление углерод-углеродной связи у группировки (I) оказывается очень затрудненным или вообще невозможным.

Что касается внешних условий, то наиболее сильное воздействие на гидролитическое расщепление углеродных связей оказывают значение pH среды и температура, которые должны быть тем выше, чем меньше структурные факторы облегчают течение процесса.

Перейдем к обсуждению второго и третьего вопросов, выдвинутых в начале этой статьи: к вопросу о том, почему предварительное окисление молекул может влиять на гидролиз их углеродных связей, и к вопросу о той зависимости, которая существует между степенью окисления молекул и гидролитической расщепляемостью связей. Ответ на оба вопроса логически вытекает из всего изложенного выше относительно сущности чисто гидролитических превращений.

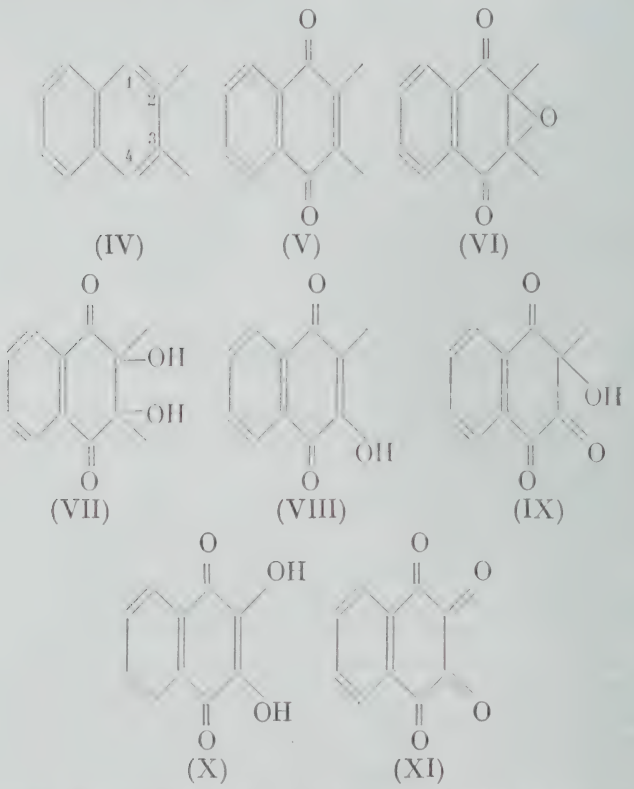
Как уже было отмечено, воздействие на органические соединения окислителями в условиях, исключающих гидролиз углеродных связей или ему не благоприятствующих, чаще всего приводит лишь к вступлению в исходные молекулы различных кислородсодержащих заместителей. Однако наличие последних в окисленных молекулах, еще сохранивших свой первоначальный углеродный скелет, в ряде случаев не может не отражаться на поляризации углеродных связей этих молекул, а следовательно, и на их способности подвергаться гидролитическому расщеплению. Отсюда становится понятным, почему воздействие окислителей на органические соединения обычно оказывает на определенных ступенях окисления последних весьма сильное влияние на процесс гидролиза их углеродных связей. Одновременно разъясняется и сущность той зависимости, которая существует между степенью окисления молекул и способностью их углеродных связей подвергаться гидролитическому расщеплению. Эта зависимость может быть сформулирована в общем виде следующим образом: чем сильнее кислородсодержащие заместители, вступающие в молекулы под воздействием окислителей, поляризуют углеродные связи, подлежащие гидролитическому расщеплению, тем легче осуществляется этот последний процесс[1].

Данное правило существенно в том отношении, что оно дает возможность заранее предвидеть поведение веществ при одновременном или чередующемся воздействии на них окислителей и гидролизующих средств. Так, представляется вполне очевидным, что не всегда кислородсодержащие заместители, введенные в молекулу, будут должным образом и в достаточной мере поляризовать углеродные связи, облегчая тем самым их последующее

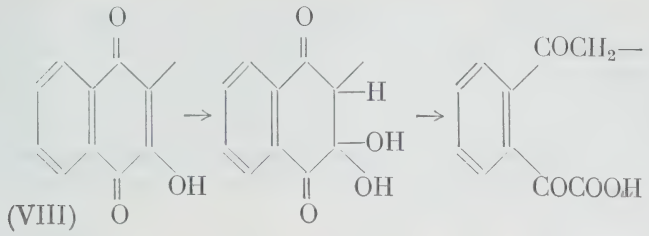
[1] Если, конечно, углеродные связи будут поляризоваться в соответствии со схемой, приведенной выше для соединений общего типа (I).

гидролитическое расщепление. Хотя во многих случаях гидролиз связей протекает тем легче, чем выше степень окисления молекул, все же в некоторых случаях вступающие кислородсодержащие заместители могут не оказывать никакого влияния на гидролиз связей, а в отдельных случаях даже затруднять этот процесс. Однако необходимо подчеркнуть, что дальнейшее окисление такого рода молекул все же обычно приводит на определенных этапах к образованию соединений, углеродные связи которых могут гидролитически расщепляться с большой легкостью (подробнее см. [1, 19], а также [2—18, 20—23]).

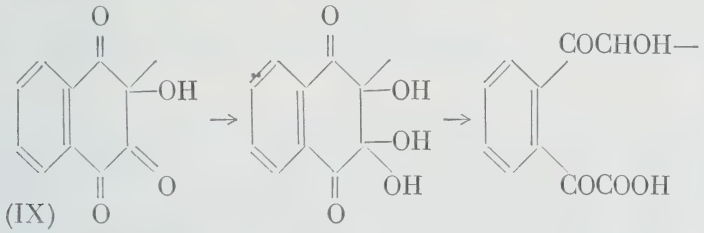
Для иллюстрации сказанного целесообразно привести некоторые данные относительно зависимости, существующей между степенью окисления карбоциклических соединений типов (IV—XI) и склонностью их кольчатых группировок к расщеплению под действием гидролизующих средств [2—6, 8, 11—17, 21—23]



При окислении нафталина и его производных (IV) до соответствующих 1,4-нафтохинонов (V) и далее до оксидов (VI) вступающие кислородсодержащие заместители не облегчают гидролитического расщепления углеродных связей кольчатых группировок вследствие того, что они не оказывают на эти связи поляризующего действия; то же самое наблюдается и при переходе от оксидов (VI) к гликолям (VII). Лишь монооксихиноны (VIII), образующиеся из этих гликолей в результате отщепления воды, сравнительно легко подвергаются гидратации и затем гидролитическому расщеплению благодаря тому, что связь между углеродными атомами 2 и 3 их кольчатой группировки довольно сильно поляризована под влиянием гидроксильной группы.



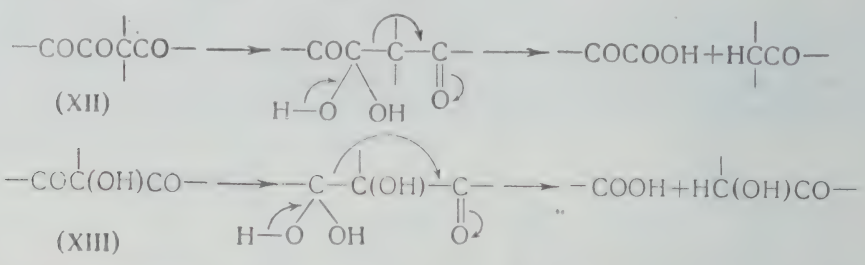
В то же время соединения типа (IX), принадлежащие к следующей ступени окисления молекул, уже легко подвергаются гидратации и гидролитическому расщеплению, так как у них связь между атомами 2 и 3 поляризована еще сильнее, чем у оксихинонов (VIII)



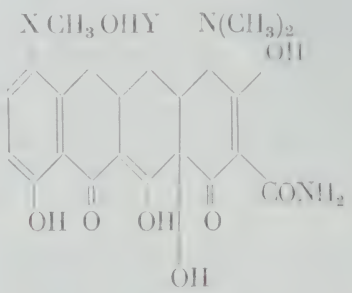
Впрочем, простейший представитель соединений типа (IX), существующий в изомерной форме (X), очень устойчив к гидролизующим средствам из-за того, что у него связь между 2-м и 3-м углеродными атомами кольца полностью деполяризована. Для того чтобы осуществить гидролитическое расщепление кольчатой группировки этого соединения, требуется предварительно подвергнуть его окислению до тетракетона (XI), расщепляющегося (после гидратации в положении 2 или 3) с очень большой легкостью вследствие сильного поляризующего действия, оказываемого карбонильными группами. Таким образом, на примере рассмотренного ряда соединений видно, что если в отдельных случаях вступление кислородсодержащих заместителей не облегчает или даже затрудняет гидролитическое расщепление углеродных связей, то более глубокое окисление молекул все же приводит на определенных этапах к образованию соединений, углеродные связи которых могут легко расщепляться под воздействием гидролизующих средств (относительно других примеров см. [1, 19]).

Развиваемые нами представления дают возможность правильно оценивать основные направления окислительно-гидролитических расщеплений даже в весьма сложных случаях. Поскольку, например, окисление органических соединений очень часто сопровождается вступлением в молекулы гидроксильных и карбонильных групп, приводя к образованию α- и β-кетольных, а также α- и β-дикетонных группировок, было важно сопоставить склонность углеродных связей таких группировок к гидролизу с тем, чтобы знать, в каких направлениях будет осуществляться гидролитическое расщепление молекул, если они содержат эти группировки одновременно. Хотя уже давно известно, что все перечисленные группировки могут довольно легко расщепляться под воздействием гидролизующих средств, однако сравнительного изучения легкости их расщепления осуществлено не было. Исходя из теоретических соображений, изложенных выше, мы считали, что по сравнению с α-кетолами и α-дикетонами β-кетолы и β-дикетоны (точнее, продукты гидратации последних) должны подвергаться гидролитическому расщеплению значительно легче благодаря наличию у них эффектов

сопряжения σ- и π-связей. Экспериментальное изучение этого вопроса, проведенное нами с соединениями, одновременно содержащими сравниваемые группировки, полностью подтвердило высказанное утверждение. Было показано, что у трикетонов (XII), содержащих и α-, и β-дикетонную группировки (конкретные примеры см. [3, 7, 10, 12—14, 22]), а также у оксидикетонов (XIII), содержащих α-кетольную и β-дикетонную группировки[1], гидролитическому расщеплению действительно подвергается только β-дикетонная группировка



На основании этих данных представилась возможность подойти к выяснению путей гидролитических превращений ряда соединений как содержащих указанные группировки, так и приобретающих их в результате предварительного воздействия окислителями. Так, например, стало очевидным, что гидролитическое расщепление кольчатых систем ауреомицина (XIV) и террамицина (XV) (о них см. [32]) должно начинаться с гидролиза не α-кетольной, а одной из β-дикетонных группировок, содержащихся в молекулах этих антибиотиков. С другой стороны, была внесена ясность и в такие вопросы, как механизм гидролитического расщепления различных продуктов ступенчатого окисления хинонов (подробнее см. [1, 3, 5—8, 10—17, 19, 21—23])



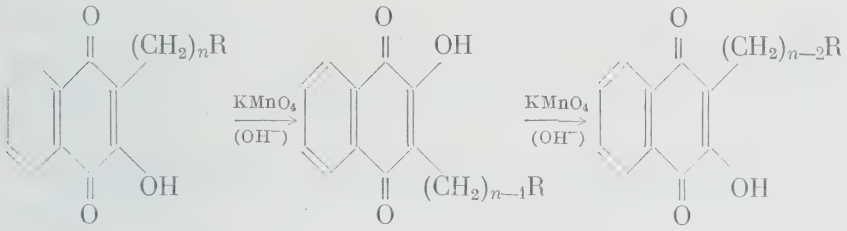
(XIV) : X = Cl; Y = H

(XV) : X = H; Y = OH

Изложенные взгляды относительно сущности гидролитических и окислительно-гидролитических превращений органических молекул оказались полезными при решении многих сложных и запутанных вопросов — в частности, при обсуждении механизма некоторых реакций аминокислотного обмена, катализируемых пиридоксалевыми энзимами [30], а также при выяснении причин гидролитических и окислительно-гидролитических превращений отдельных антибиотиков: актидиона, цитринина

[1] Один из примеров описан ранее [5, 8], другой (с 2-окси-2-фенилиндандионом-1,3) изучен нами в последнее время.

и др. [31]. Далее в серии работ [1, 3, 4, 6, 7, 9, 11—17, 19, 23] удалось выяснить механизм реакций размыкания и замыкания кольчатых группировок, происходящих при действии на хиноны и другие карбоциклические соединения окислителями и гидролизующими средствами; в частности, был полностью разъяснен [6, 11] механизм очень своеобразной реакции Хукера, позволяющей осуществлять следующий ряд превращений:



и т. д.

Оказалось возможным изучить сущность и некоторых других реакций, например выяснить сложную цепь окислительно-восстановительных и гидролитических превращений 2-замещенных 3-окси-1,4-нафтохинонов [12, 17, 23]. В самое последнее время появились указания на возможность тесной связи между окислительными процессами, идущими по радикально-цепному и окислительно-гидролитическому механизмам. Так, было обнаружено [33], что окислительные реакции, начинающиеся по радикально-цепному механизму, могут развиваться далее по типу окислительно-гидролитических превращений (например, жидкофазное окисление диизобутилена кислородом воздуха). Эти факты, существенно расширяя область окислительно-гидролитических реакций, требуют нового подхода к ряду радикально-цепных реакций окисления органических молекул.

Все это позволяет думать, что развиваемые нами представления принесут существенную пользу при дальнейшем изучении окислительно-гидролитических превращений различных типов органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Шемякин, Л. А. Щукина. Журн. общ. химии, **18**, 1925 (1948).
2. Л. А. Щукина, А. П. Кондратьева, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **18**, 1945 (1948).
3. Л. А. Щукина, А. П. Кондратьева, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **18**, 2121 (1948).
4. Л. А. Щукина, А. П. Кондратьева, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **19**, 183 (1949).
5. Л. А. Щукина, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **19**, 193 (1949).
6. Л. А. Щукина, А. П. Кондратьева, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **19**, 468 (1949).
7. Ю. Б. Швецов, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **19**, 480 (1949).
8. Ю. Б. Швецов, Л. А. Щукина, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **19**, 498 (1949).
9. Е. И. Виноградова, Ю. Б. Швецов, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **19**, 507 (1949).
10. Ю. Б. Швецов, И. А. Редькин, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **21**, 339 (1951).
11. Л. А. Щукина, Ю. Б. Швецов, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **21**, 346 (1951).
12. Д. П. Витковский, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **21**, 540 (1951).

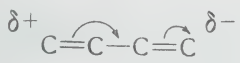
13. Д. П. Витковский, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **21**, 547 (1951).
14. Л. А. Щукина, А. С. Хохлов, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **21**, 908 (1951).
15. Л. А. Щукина, А. С. Хохлов, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **21**, 917 (1951).
16. А. С. Хохлов, Л. А. Щукина, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **21**, 1016 (1951).
17. Д. П. Витковский, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **21**, 1033 (1951).
18. Л. А. Щукина, Е. И. Виноградова, М. М. Шемякин, Журн. общ. химии, **21**, 1661 (1951).
19. М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, Ю. Б. Швецов, Д. П. Витковский, А. С. Хохлов. Журн. общ. химии, **21**, 1667 (1951).
20. М. М. Шемякин, Д. А. Бочвар, Л. А. Щукина. Журн. общ. химии, **22**, 439 (1952).
21. Л. А. Щукина. Журн. общ. химии, **22**, 668 (1952).
22. О. М. Шемякина, Б. М. Богословский, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **22**, 675 (1952).
23. Д. П. Витковский, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии **22**, 679 (1952).
24. М. М. Шемякин, И. А. Редькин. Журн. общ. химии, **11**, 1142 (1941).
25. И. А. Редькин, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **11**, 1157 (1941).
26. М. М. Шемякин, И. А. Редькин. Журн. общ. химии, **11**, 1163 (1941).
27. М. М. Шемякин, Н. И. Оранский. Журн. общ. химии, **11**, 1169 (1941).
28. И. А. Редькин, М. М. Шемякин. Журн. общ. химии, **11**, 1175 (1941).
29. М. М. Шемякин, Н. И. Оранский. Журн. общ. химии, **13**, 175 (1943).
30. А. Е. Браунштейн, М. М. Шемякин. ДАН СССР, **85**, 1115 (1952); Биохимия, **18**, 393 (1953).
31. М. М. Шемякин, А. С. Хохлов. Химия антибиотических веществ. М., Госхимиздат, 1953, стр. 48, 192, 437.
32. Там же, стр. 545—551.
33. E. J. Gasson и др. J. Chem. Soc., 2161, 2170, 2180 (1954).

А. А. ПЕТРОВ

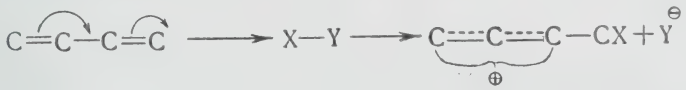
О НАПРАВЛЕНИИ И МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННЫМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ С ГАЛОГЕНАМИ, ГАЛОГЕНОВОДОРОДАМИ И ГИПОГАЛОГЕНИТАМИ

В современной органической химии учение о сопряжении химических связей занимает исключительное место. Наиболее ярким проявлением сопряжения кратных связей является 1,4-присоединение.

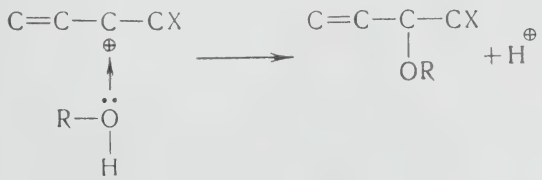
1,4-присоединение объясняется в последнее время способностью электронного облака π-связей в таких системах смещаться вдоль всей молекулы [1]



Механизм реакции присоединения электронофильных реагентов, к которым относятся галогены, галогеноводороды и гипогалогениты, представляется в современной электронной теории в следующем виде [2]. Электронофильный атом присоединяющейся молекулы атакует наиболее электроотрицательный атом сопряженной системы. В результате образуются два иона, причем отрицательный ион адденда может вступить как во второе, так и в четвертое положение сопряженной системы в зависимости от влияния заместителей, связанных с этой системой и способствующих концентрации положительного заряда в положения 2 или 4:



Реакция может завершиться и без участия отрицательного иона адденда с участием растворителя. Например:

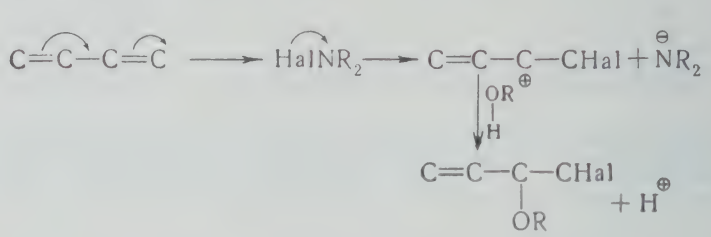


В соответствии с этими воззрениями реакция этиленовых и двуэтиленовых систем с галогенамидами в водной среде вовсе не является реак-

цией присоединения кислот HOHal, образующихся в результате гидролиза галогенамидов по схеме

$$>NHal + HOH \rightleftarrows >NH + HOHal,$$

и может происходить по другой схеме



Имеющиеся в литературе немногочисленные кинетические данные, согласно выводам их авторов, говорят именно о таком механизме [3].

Однако экспериментальные исследования автора доклада и некоторые данные, полученные другими химиками, ставят под сомнение правильность такого механизма реакций сопряженных систем.

Так, в реакциях дивинила с галогенами и галогеноводородами обнаруживается явственная зависимость порядка присоединения от величины присоединяющейся молекулы [4].

Иод присоединяется к дивинилу в 1,4-положении. Бром в обычных условиях образует около 66% 1,4-дибромида. В случае хлора количества изомерных дихлоридов близки между собой.

Та же закономерность имеет место и в случае галогеноводородов, из чего следует, что причиной ее являются особенности отрицательно поляризованной части присоединяющейся молекулы.

Автором доклада были выявлены также резкие различия в порядке присоединения галогенов и галогеноводородов, с одной стороны, и гипогалогенитов (гипогалоидных кислот, их эфиров и смешанных ангидридов) — с другой. Последние дают исключительно или главным образом 1,2-продукты.

Если порядок присоединения (фиксации) отрицательно поляризованной части аддента зависит от концентрации положительного заряда в том или ином месте промежуточного иона, то неясно, почему изменение характера этой отрицательно поляризованной части ведет к коренному изменению порядка присоединения.

Автором доклада было изучено присоединение к дивинилу HOCl, HOBr, HOJ, ROCl, ROBr, ROJ, причем в большинстве случаев использовался галогенамидный метод [4, 5].

1,4-Продукты образуются в более или менее значительных количествах только в случае гипохлористых соединений. На их образование впервые обратили внимание Б. А. Арбузов [6], Кадеш [7].

Строение 1,2-галогенгидринов устанавливалось окислением продуктов их бромирования с последующим восстановлением полученных трибромкетонов цинком в уксусной кислоте до метилэтилкетона.

Строение 1,4-продуктов устанавливалось окислением.

$$CH_2=CH-CH=CH_2$$

$$\downarrow HOHal$$

$$CH_2=CH-CH(OH)-CH_2Hal \longleftrightarrow CH_2Hal-CH=CH-CH_2OH$$

$$\downarrow Br_2 \qquad\qquad \downarrow [O]$$

$$CH_2Br-CHBr-CH(OH)-CH_2Hal \qquad CH_2Hal-COOH+(COOH)_2$$

$$\downarrow [O]$$

$$CH_2Br-CHBr-CO-CH_2Br$$

$$\downarrow [H]$$

$$CH_3-CH_2-CO-CH_3$$

Строение 1,2-галогенэфиров доказывалось путем превращения их при дегалогенировании (спиртовой щелочью) в алкоксипрены, гидролиз которых давал метилвинилкетон.

1,4-Хлорэфиры при действии спиртовой щелочи давали диэфиры эритренгликоля, а при окислении — хлоруксусную кислоту.

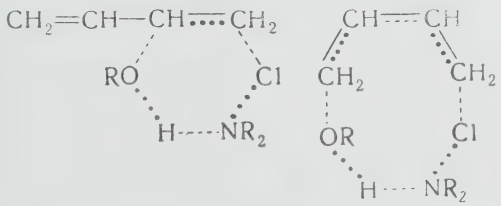
Количество 1,4-хлорэфиров обычно не превышает 10% от смеси. Соотношение в выходах изомерных эфиров зависит от температуры реакции (с повышением температуры увеличивается количество 1,4-продукта), от радикала спирта (CH_3OH дает наибольшее количество 1,4-продукта) и от метода проведения реакции [8].

Все эти экспериментальные данные нельзя объяснить, если допустить промежуточное образование независимых ионов.

Если же трактовать присоединение как прямое взаимодействие между молекулами без образования промежуточных ионов, то наблюдаемые закономерности могут быть связаны с пространственными факторами [8].

Если в этих реакциях происходит промежуточное образование гипогалоидных кислот и их эфиров, то их преимущественное присоединение в 1,2-положение может быть связано с малой величиной отрицательно поляризованного атома кислорода, который в момент присоединения оказывается, скорее, в поле действия 2-го, а не 4-го атома углерода сопряженной системы. Это же объяснение применимо и для рассмотренной ранее закономерности в реакциях присоединения галогенов и галогеноводородов.

Если эти реакции не сопровождаются образованием свободных гипогалогенитов, то преимущественное 1,2-присоединение можно объяснить большей устойчивостью промежуточного шестичленного комплекса по сравнению с восьмичленным



(точками показаны разрывающиеся связи, черточками — вновь образующиеся).

К сожалению, для гомологов дивинила не накоплено еще достаточно материала, чтобы можно было сделать какие-либо обобщения.

Таким образом, из области реакций незамещенных диенов требует кинетического и термодинамического обоснования впервые наблюденный автором доклада экспериментальный факт наличия резких различий в порядке присоединения галогенов и гипогалогенитов.

Исключительно ценный материал для выяснения механизма превращений сопряженных систем был получен при изучении реакций 2-галогенобутадиенов-1,3. До исследований автора в этой области имелись только данные по присоединению к хлоропрену и отчасти к бромопрену галогеноводородов, причем было констатировано 1,4-присоединение.

Автор исследовал реакции 2-галогенобутадиенов с хлором, бромом, хлориодом, бромистым водородом, хлорноватистой и бромноватистой кислотами, алкилгипохлоритами, алкилгипобромитами и алкилгипоиодитами [9].

Хлор присоединяется к хлоропрену преимущественно в 1,4-положении. Второй продукт присоединения хлора — 2,3,4-трихлорбутен-1 получается в весьма незначительном количестве.

Строение полученных веществ было доказано окислением; 1,4-продукт дал с хорошим выходом хлоруксусную кислоту. Из второго вещества была получена дихлорпропионовая кислота.

Бром присоединяется к хлоропрену и бромопрену также преимущественно в 1,4-положении. Изомерные вещества выделены не были. Строение основного продукта присоединения брома было доказано окислением до монобромуксусной кислоты.

Из дихлоридов и дибромидов 2-галогенобутадиенов действием спиртовой щелочи были получены соответствующие дигалогенобутадиены. 1,4-Дигалогениды дивинила со спиртовой щелочью реагируют иначе: они дают диэфиры эритренгликоля

$$\begin{array}{l} CH_2 = CHal - CH = CH_2 \\ \qquad\qquad \downarrow \text{Hal}_2 \\ CH_2Hal - CHal = CH - CH_2Hal \\ \qquad\qquad \downarrow [O] \qquad \searrow \text{KOH} \\ 2CH_2Hal - COOH \qquad CHHal = CHal - CH = CH_2 \end{array}$$

Реакции диенов с хлором и бромом не дают возможности судить о месте начальной атаки. Поэтому автор исследовал также присоединение к хлоропрену хлориода.

В зависимости от условий реакции хлориод присоединяется к хлоропрену в большей или меньшей мере в 3,4- или 1,4-положениях. Полученный в мягких условиях 3,4-аддукт дал при обработке щелочью 2,3-дихлорбутадиен-1,3. Второй изомерный продукт присоединения хлориода дает при окислении хлоруксусную кислоту, а при действии спиртовой щелочи — 1,2-дихлорбутадиен-1,3.

Эти экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что местом начальной атаки в случае 2-галогенобутадиенов в реакции с хлориодом является 4-й углеродный атом.

Далее было исследовано присоединение к хлоропрену бромистого водорода. При этом был выделен только 1,4-аддукт — 2-хлор-4-бромбутен-2. Строение вещества было доказано окислением до уксусной и бромуксусной кислот и гидролизом до соответствующего хлоркротонового спирта

$$\begin{array}{l} CH_2 = CHal - CH = CH_2 \\ \qquad\qquad \downarrow \text{HBr} \\ CH_3 - CHal = CH - CH_2Br \\ \qquad\qquad \swarrow [O] \qquad \searrow \\ CH_3 - COOH + CH_2Br - COOH \quad CH_3 - CHal = CH - CH_2OH \end{array}$$

Таким образом, в случае реакций 2-галогенобутадиенов с галогеноводородами местом начальной атаки является первый углеродный атом диеновой системы. Реакция завершается в четвертом положении.

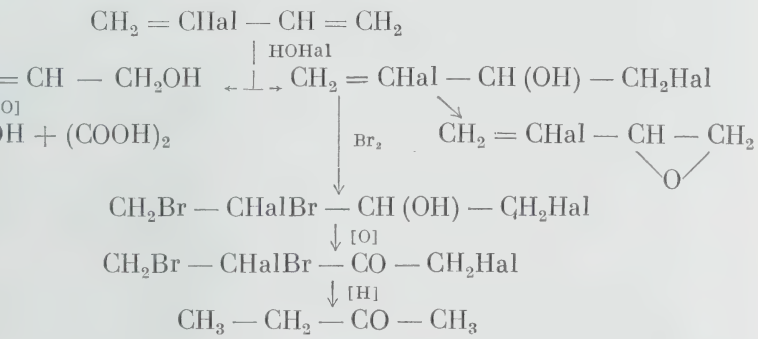
Особенно интересный материал был получен при изучении реакций 2-галогенобутадиенов с гипогалоидными производными.

При гипохлорировании хлоропрена водным раствором монохлормочевины было получено два хлоргидрина, сильно отличающихся между собой по температурам кипения [10].

Строение нижекипящего хлоргидрина было доказано превращением через несколько стадий в метилэтилкетон. Хлоргидрин бромировался, бромид окислялся, полученный кетон восстанавливался цинком в уксусной кислоте. Кроме того, из этого хлоргидрина была получена α-окись хлоропрена. Следовательно, нижекипящий хлоргидрин, несомненно, имел 3,4-структуру.

Строение основного вещества, составляющего около 80% от смеси изомеров, было доказано окислением до хлоруксусной и щавелевой кислот. На этом основании была установлена его 1,4-структура.

При гипобромировании хлоропрена и бромопрена основной продукт реакции имел 3,4-структуру. Его строение было доказано так же, как и строение соответствующего хлоргидрина



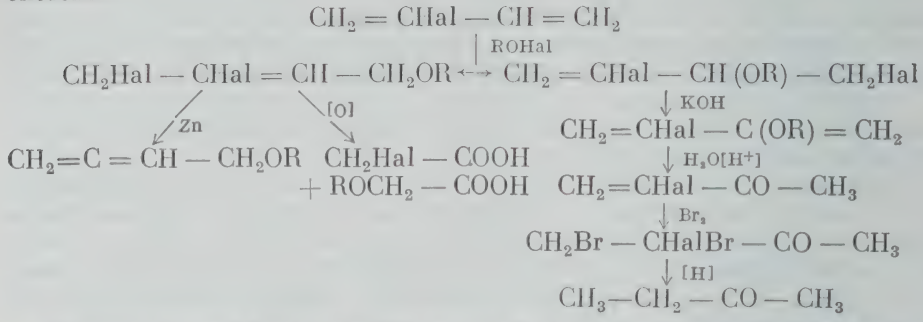
Таким образом, было установлено, что хлорноватистая и бромноватистая кислоты присоединяются к 2-галогенобутадиенам в различном порядке.

Такое же явление было обнаружено и при изучении реакций 2-галогенобутадиенов с алкилгипогалогенитами.

Алкилгипохлориты (при действии бензосульфодихлорамида на спиртовые растворы хлоропрена и бромопрена) присоединялись на 80% в 1,4-положение [10, 11]. Строение основных продуктов реакции доказывалось на основании данных по их окислению, причем была получена с хорошим выходом хлоруксусная кислота, и на основании изучения действия на них цинковой пыли в водно-спиртовом растворе, причем были получены алленовые эфиры. Последнее превращение показывало, что атомы брома стоят рядом и что, следовательно, местом начальной атаки здесь является первый углеродный атом.

Для побочных продуктов была доказана 3,4-структура. При обработке спиртовой щелочью они давали ранее описанные галогеналкоксипрены, способные в результате гидролиза под влиянием разбавленной серной кислоты давать метилгалогенвинилкетоны. Последние вещества бромированием и затем восстановлением цинком в уксусной кислоте были превращены в метилэтилкетон. Для этих побочных продуктов

местом начальной атаки является 4-й углеродный атом диеновой системы



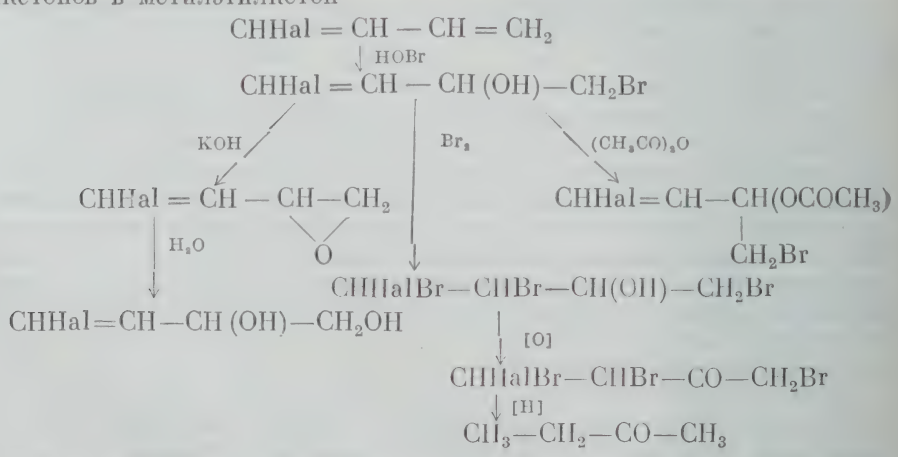
Присоединение алкилгипобромитов и алкилгипоиодитов к 2-галогенобутадиенам проходило почти исключительно в 3,4-положение. Первая реакция осуществлялась действием на спиртовые растворы диенов бензосульфодибромамида, вторая — действием на те же растворы иода и окиси ртути. Строение полученных веществ доказывалось описанным выше способом.

Таким образом, было установлено различие в порядке присоединения к 2-галогенбутадиенам гипохлористых соединений, с одной стороны, и гипобромистых и гипоиодистых — с другой. Первые присоединяются преимущественно в 1,4-положение, причем местом начальной атаки является 1-й углеродный атом (как и у галогеноводородов), последние дают 3,4-продукты, причем местом начальной атаки является 4-й углеродный атом.

Были исследованы также реакции с гипогалоидными соединениями некоторых других диеновых галогенопроизводных [9].

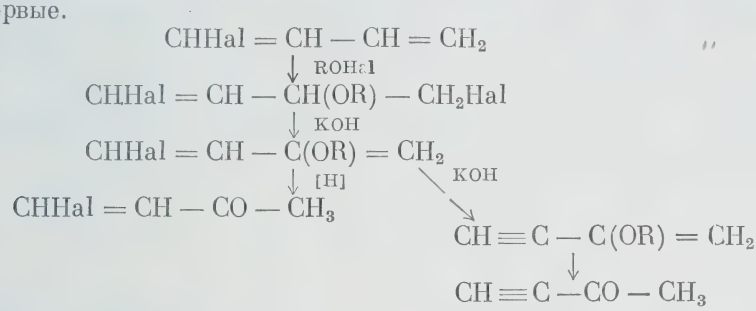
Для 1-хлор- и 1-бромбутадиенов было установлено 3,4-присоединение бромноватистой кислоты и алкилгипоиодитов.

Строение продуктов присоединения бромноватистой кислоты доказывалось превращением полученных галогенгидринов в α-окиси и путем бромирования, окисления дибромидов и последующего восстановления бромкетонов в метилэтилкетон



В том же порядке присоединяются к этим веществам и алкилгипоиодиты. Строение полученных веществ доказывалось их дегалогенированием с помощью спиртовой щелочи. При этом впервые были получены

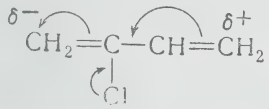
алкоксипроизводные винилацетилена, способные при действии разбавленной серной кислоты гидролизоваться с образованием метилацетиленилкетона. Последний бромированием и затем восстановлением может быть переведен в метилэтилкетон. Метилацетиленилкетон — радоначальник гомологического ряда ацетиленовых кетонов — был получен автором впервые.



Исследовалось также присоединение бромноватистой кислоты и алкилгипоиодитов к 1,2-дихлорбутадиену. Порядок присоединения оставался тем же. Доказательство строения продуктов присоединения не отличалось от приведенного выше.

Полученные автором экспериментальные данные по реакциям присоединения галогенобутадиенов нельзя объяснить, пользуясь только теорией электронных смещений.

Согласно этой теории, в молекуле хлоропрена наиболее электроотрицательным должен быть первый углеродный атом



Действительно, такие электронофильные реагенты, как галогеноводороды или алкилгипохлориты, атакуют молекулу хлоропрена или бромопрена именно в этом месте. Наличие во втором положении атома галогена мешает фиксации отрицательно поляризованной части присоединяющейся молекулы, и она фиксируется в 4-м положении. Этому способствует значительная вероятность для 2-галогенобутадиенов, по крайней мере в реакционном состоянии, клешневидной структуры.

Однако такие электронофильные реагенты, как гипобромиты и гипоиодиты, атакуют молекулу диена не в 1-м, а в 4-м положении, т. е. у того углеродного атома, который, по соображениям электронной теории, должен быть наиболее электроположительным.

Изменения в порядке присоединения при переходе от гипохлоритов к гипобромитам могут быть связаны с пространственными трудностями. Атом галогена во втором положении может мешать вступлению таких объемистых и к тому же электроотрицательных атомов, как бром и иод. В этом случае энергетически более выгодным оказывается присоединение по месту незамещенной двойной связи.

Можно также полагать, что одни адденды способны поляризовать данную диеновую систему как целое. Тогда они присоединяются в 1,4-положение (галогеноводороды, алкилгипохлориты). Другие адденды не способны этого сделать, и они присоединяются по незамещенной двойной связи, которая в изолированном состоянии более реакционноспособна, чем замещенная двойная связь (гипобромиты, гипоиодиты).

Следует также учитывать дезактивирующее действие атома галогена, аналогичное по механизму дезактивирующему действию этого атома на *о*-положение в бензольном ядре.

Подтверждением первого объяснения служит заметное увеличение количества 3,4-продуктов в результате присоединения алкилгипобромитов при переходе от хлоропрена к бромопрену, что можно связать с возрастанием пространственных трудностей с увеличением размеров галогена во втором положении при вступлении аддендов в первое положение [11].

Исследование реакций гомологов 2-галогенобутадиенов позволило выявить влияние радикалов на порядок присоединения.

Гомологи 2-галогенобутадиенов с радикалом в первом положении

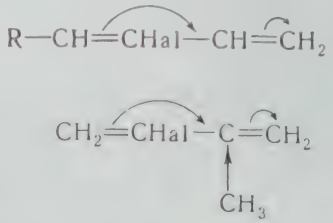
$$R-CH=CHal-CH=CH_2$$

присоединяют бром в 1,4-положение, а алкилгипогалогениты преимущественно в 3,4-положение (исследовано совместно с Е. А. Лепорской) [12].

Таким образом, алкилгипохлориты присоединяются здесь в ином порядке, чем к 2-галогенобутадиенам.

Точно так же преимущественно 3,4-продукты дает с метилгипохлоритом 3-метил-2-хлорбутадиен.

Это изменение в порядке присоединения алкилгипохлоритов может быть объяснено с позиций теории электронных смещений. Действительно, радикалы вызывают смещение электронов в сторону незамещенной связи, где и начинается реакция присоединения



Ранее же было замечено, что в таких случаях присоединение заканчивается в 3-м положении.

Сопряженная система в молекулах винилацетилена, его гомологов и производных обладает характерными особенностями, отличающими ее от сопряженной системы двойных связей. Во-первых, эта система сама по себе полярна. Винилацетилен имеет легко ионизирующийся водород, способный к замещению на металлы, за счет которого он вступает в самые различные реакции конденсации. По ацетиленовой связи могут происходить реакции присоединения воды, спиртов, кислот (в условиях реакции Кучерова). Все эти превращения не характерны для диеновой системы. В то же время винилацетилен почти не вступает в реакции гомо- и гетероциклизации в 1,4-положении, столь характерные для диенов, вероятно, вследствие пространственных трудностей (линейное расположение трех углеродных атомов).

Исследованные до настоящего времени реакции присоединения винилацетилена свидетельствуют о наибольшей реакционной способности первого углеродного атома. Так, например, галогеноводороды присоеди-

няются с образованием 4-галогенобутадиенов-(1,2) или 2-галогенобутадиенов-(1,3) [13]. Вода присоединяется по ацетиленовой связи с образованием метилвинилкетона [14]. Органические кислоты также присоединяются в 1,2-положение [15]. В 1,4-положение присоединяются спирты в присутствии алкоголятов [16] α-хлорэфиры в присутствии катализаторов [17]. В последнем случае образуются и 1,2-продукты.

Автором доклада (совместно с Н. П. Соповым) [18] изучалось присоединение к винилацетилену брома. При этом было установлено образование всех трех возможных дибромидов:

$$CHBr = CBr - CH = CH_2 \text{ (I)}; \qquad CHBr = C = CH - CH_2Br \text{ (II)};$$

$$CH \equiv C - CHBr - CH_2Br \text{ (III)}$$

Главным продуктом реакции оказался дибромид (I), устойчивый по отношению к спиртовой щелочи и способный при хранении полимеризоваться. Алленовый 1,4-дибромид (II) получался в несколько меньших количествах и отличался от первого значительно более высокой температурой кипения и наличием весьма подвижного атома брома. Этот дибромид давал при окислении бромуксусную кислоту и под влиянием Cu_2Br_2 легко изомеризовался в дибромид (I). Количество дибромида (III), отличающегося наличием конечной ацетиленовой группировки, не превышало 5%.

О порядке присоединения к винилацетилену хлора имеются только предварительные данные [19]. Повидимому, и здесь главным продуктом реакции является 1,2-дихлорид.

Попытки исследовать порядок присоединения к винилацетилену гипогалоидных соединений не привели к положительному результату, так как реакция в первую очередь направлялась на конечный ацетиленовый водород.

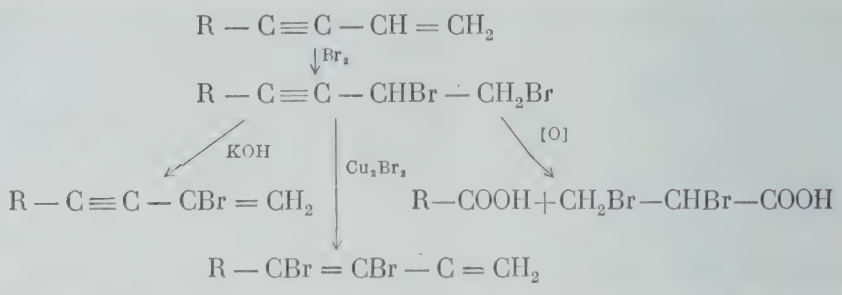
Реакции винилацетилена с бромом и галогеноводородами не могут быть объяснены на основе ранее описанного механизма присоединения (см. стр. 765). Действительно, здесь наиболее устойчивыми являются 1,2-продукты, между тем в реакциях присоединения образуются менее устойчивые 1,4-продукты. Следовательно, в условиях реакции присоединения действуют такие факторы, которые приводят к возникновению менее устойчивых продуктов, которые затем при действии катализаторов легко превращаются в устойчивые 1,2-продукты.

Гомологи винилацетилена с радикалом в 1-м положении, согласно литературным данным, присоединяют хлористый водород, аналогично винилацетилену, с образованием 2-хлор-1-алкилбутадиенов-(1,3) [20].

В опытах автора (совместно с Е. А. Лепорской) [21] был обнаружен такой же порядок присоединения и для бромистого водорода.

Исследование порядка присоединения брома к этим веществам (совместно с Ю. И. Порфирьевой) [22] привело к неожиданному результату: получались почти исключительно 3,4-дибромиды. Таким образом, в этом случае присоединение проходило по двойной связи, и 1,4-присоединение не имело места.

Строение полученных дибромидов доказывалось озонированием и окислением, причем были получены дибромпропионовая кислота и соответствующие карбоновые кислоты.



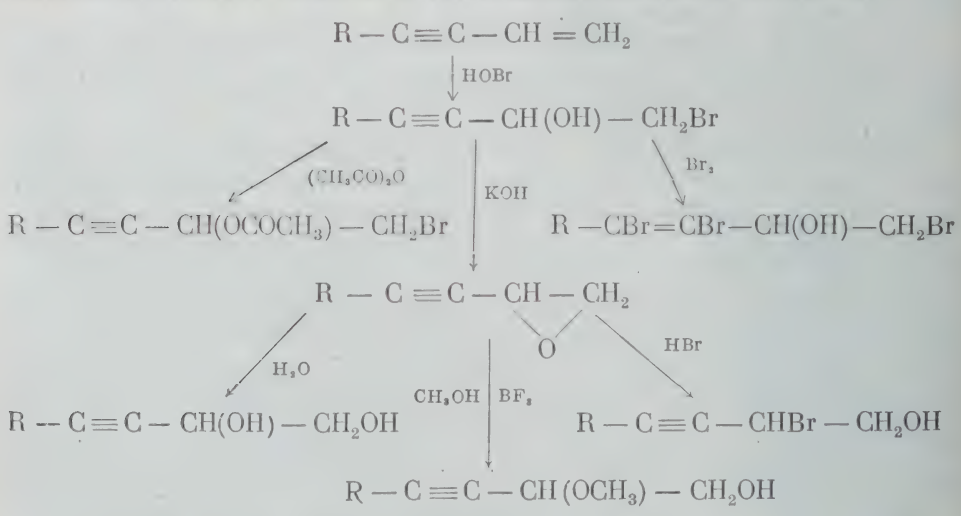
В спектрах комбинационного рассеяния этих дибромидов были обнаружены характерные линии тройной связи.

При действии Cu_2Br_2 ацетиленовые дибромиды легко переходили в диеновые с сопряженной системой связей. Строение этих веществ также было подтверждено спектром комбинационного рассеяния.

При действии спиртовой щелочи ацетиленовые дибромиды уже на холоду количественно отщепляли один атом брома с образованием бромзамещенных винилацетиленов.

Изучение порядка присоединения к алкилвинилацетиленам HOBr (бромацетамидным методом) привело к тем же выводам[23]. Реакция проходила только по двойной связи, причем получались бромгидрины с постоянной температурой кипения, образующие в обычных условиях ацетаты, бромиды и α-окиси.

При действии на эти бромгидрины KOH были впервые получены ацетиленовые окиси с нормальным строением — гомологи ацетиленилэтиленоксида. Из окиси винилметилацетилена были получены гликоль, метиловый моноэфир гликоля и бромгидрин, изомерный исходному



Действием на винилалкилацетилены (с R от CH_3 до C_5H_{11}) бензосульфодибромамида в метиловом и этиловом спиртах были получены эфиры бромгидрина с тем же строением. И здесь присоединение происходило по двойной связи [24].

Строение эфиров бромгидрина было доказано превращением их путем дегалогенирования с последующим гидролизом образующихся энольных эфиров в описанные в литературе ацетиленовые кетоны. Последние иденти-

фицировались по константам и по температурам плавления их кристаллических производных (семикарбазонов и 2,4-динитрофенилгидразонов):

$$R-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{ROHal} R-C\equiv C-CH(OR)-CH_2Hal \xrightarrow{KOH}$$
$$\rightarrow R-C\equiv C-C(OR)=CH_2 \xrightarrow{H_2O[H^+]} R-C\equiv C-CO-CH_3$$

Таким образом, было установлено, что бром, бромноватистая кислота, алкилгипобромиты и алкилгипохлориты присоединяются к винилалкилацетиленам по месту двойной связи.

Эти данные заставили заняться изучением превращений других гомологов винилацетилена.

Для изопропенилацетилена описаны реакции с хлористым и бромистым водородом [25, 26]. В обоих случаях получаются соответствующие галогенизопрены. Таким образом, присоединение происходит по месту тройной связи.

Присоединение брома к изопропенилацетилену дает 3,4-продукт, т. е. происходит по месту двойной связи. Полученное вещество сохраняет тройную связь, что было доказано химическими реакциями и по спектру комбинационного рассеяния. При действии щелочи дибромид уже на холоду теряет бромистый водород с образованием винилацетиленового монобромида

$$CH\equiv C-C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH\equiv C-C(CH_3)Br-CH_2Br \xrightarrow{KOH}$$
$$\rightarrow CH\equiv C-C(CH_3)=CHBr.$$

Исследовать присоединение гипогалоидных производных здесь, как и в случае винилацетилена, не представлялось возможным.

Большой интерес представляют реакции третьего ряда возможных гомологов винилацетилена $HC\equiv C-CH=CH-R$. Однако эти вещества еще мало изучены.

Винилацетиленовые углеводороды, например, гексен-1-ин-4, не содержащие сопряженной системы связей, также присоединяют бром по двойной, а бромистый водород — по тройной связям.

В лаборатории автора проводятся исследования по реакциям присоединения к производным винилацетиленовых углеводородов, в частности к винилацетиленовым спиртам. Исследовано присоединение к некоторым из них брома (3, 4-присоединение), алкилгипоиодитов (совместно с В. В. Давидович, Е. С. Браво, О. С. Дятковой и Г. В. Кузнецовой) [27].

Строение продуктов реакции в последнем случае доказывалось путем дегалогенирования и щелочного расщепления продуктов реакции, в результате чего получались ранее описанные алкоксипроизводные винилацетилена. Выход этих веществ зависел от радикалов при ацетиленовой связи: с увеличением последних выход возрастал. Отсюда был сделан вывод о том, что увеличение радикалов в этом положении способствует 3,4-присоединению алкилгипоиодитов

$$R_2C(OH)-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{ROJ} R_2C(OH)-C\equiv C-CH(OR)-CH_2J \xrightarrow{KOH}$$
$$\rightarrow R_2C(OH)-C\equiv C-C(OR)=CH_2 \xrightarrow{KOH} R_2CO+HC\equiv C-C(OR)=CH_2.$$

Ниже показан выход алкоксивинилацетиленов для ацетиленовых спиртов $CH_3(R)C(OH)-C\equiv C-CH=CH_2$ с различными радикалами R.

R	Выход алкоксивинилацетилена
CH_3	18,0
C_2H_5	22,1
$(CH_3)_3C$	35,9
C_6H_5	40,1
$CH_3C_6H_4$	27,1

Описанные выше экспериментальные закономерности не могут быть объяснены только на основе теории электронных смещений. Можно было предположить, что радикалы в 1-м и 3-м положениях винилацетиленовой системы вызывают смещение электронов в сторону этиленовой связи, вызывая тем самым ориентацию по этой связи таких электронофильных заместителей, как галогены и гипогалоидные соединения. Однако присоединение водорода в случае галогеноводородов начинается в первом положении. Таким образом, приходится допустить наличие каких-то различных механизмов для галогенов и галогеноводородов.

В случае винилалкилацетиленов имеются пространственные трудности к вступлению электрофильной части в 1-е положение, но в случае изопропенилацетилена таких трудностей нет.

Интересно отметить, что в случае винилацетиленовых углеводородов, как и в случае диеновых галогенопроизводных, если реакция присоединения начинается в 1-м положении, то она может завершиться во 2-м или 4-м положениях (присоединение галогеноводородов, воды и т. д.). Если же реакция начинается у четвертого углеродного атома, она обязательно заканчивается у третьего: 1, 4-присоединение не имеет места.

Обобщенная в данном докладе серия исследований в области реакций присоединения соединений с сопряженными кратными связями привела автора к выводу, что обычные простые соображения теории электронных смещений не могут быть использованы для однозначного предсказания порядка присоединения. Установленные автором новые закономерности в реакциях присоединения требуют построения новых теоретических представлений. Автор полагает, что существенную роль в раскрытии подлинного механизма рассматриваемых реакций должны сыграть кинетические исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние теории химического строения в органической химии. Стенограф. отчет. Изд-во АН СССР, 1952.
2. А. Ремик. Электронные представления в органической химии. ИЛ, 1950.
3. P. D. Bartlett, D. S. Tarbell. J. Am. Chem. Soc., 58, 466 (1936).
4. А. А. Петров. Усп. химии, 22, 905 (1953).
5. А. А. Петров. Труды Воронежского гос. ун-та, 10, 101 (1938).
6. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова. ДАН СССР, 53, 43, 229 (1946).
7. R. G. Kadesch. J. Am. Chem. Soc., 68, 41, 46 (1945).
8. А. А. Петров. ДАН СССР, 56, 937 (1947); Журн. общ. химии, 19, 1046 (1949).
9. А. А. Петров. Усп. химии, 13, 203 (1944).
10. А. А. Петров. ДАН СССР, 78, 63 (1951); Журн. общ. химии, 22, 1516 (1952).
11. А. А. Петров. Журн. общ. химии, сб. I, 362 (1953).
12. А. А. Петров, Е. А. Лепорская. Журн. общ. химии, 23, 1038 (1953).
13. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby. J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931); W. H. Carothers, J. E. Kirby, A. M. Collins. J. Am. Chem. Soc., 55, 786 (1933).
14. А. Н. Чурбаков, В. Н. Рязанцев. Журн. прикл. химии, 13, 1464 (1940).
15. А. Л. Клебанский, К. К. Чавычалова. Синт. каучук, 4, № 4, 5 (1935).

16. R. H. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., **56**, 1189 (1934).
17. H. B. Dykstra. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1747 (1936).
18. А. А. Петров, Н. П. Сопов. Журн. общ. химии, **20**, 708 (1950).
19. А. А. Петров. Труды Воронежского авиац. ин-та, сб. **1**, 78 (1943).
20. R. A. Jacobson, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., **55**, 1622, 1624 (1933).
21. Е. А. Лепорская, А. А. Петров. Журн. общ. химии, **23**, 1471 (1953).
22. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева. ДАН СССР, **89**, 873 (1953); Журн. общ. химии, **23**, 1867 (1953).
23. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **24**, 803 (1954).
24. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева. ДАН СССР, **90**, 561 (1953).
25. W. H. Carothers, D. D. Coffman. J. Am. Chem. Soc., **54**, 4071 (1932).
26. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **13**, 741 (1943).
27. А. А. Петров, Е. С. Браво, В. В. Давидович, О. С. Дяткова, Г. В. Кузнецова. Журн. общ. химии, **23**, 1120 (1953).

А. А. ПЕТРОВ

О ВЛИЯНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ РЕАГЕНТОВ (ИЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ) НА ПОРЯДОК И МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НЕСИММЕТРИЧНЫМ α-ОКИСЯМ

Вопрос о порядке присоединения различных веществ, в частности галогеноводородов, к несимметричным α-окисям впервые был поставлен В. В. Марковниковым (1875 г.) [1]. Действием хлористого водорода на окись пропилена В. В. Марковников получил тот же самый вторичный спирт, который образуется и в результате присоединения хлорноватистой кислоты к пропилену. На основании этих опытов он сформулировал правило, согласно которому галогеноводороды присоединяются к несимметричным α-окисям, образуя галогенгидрины с гидроксилом у наименее гидрогенизированного углеродного атома.

Обширные исследования К. А. Красуского [2] по присоединению к α-окисям аммиака и аминов, а также исследования других авторов конца прошлого и начала этого века по вопросу о порядке присоединения водорода, металлоорганических соединений и других веществ позволили распространить это правило на самые различные реакции органических окисей. В отношении же порядка присоединения к несимметричным α-окисям галогеноводородов были получены противоречивые данные. К. А. Красуский [3] и Михаэль [4] утверждали, что окиси изобутилена и триметилэтилена присоединяют хлористый водород в соответствии с правилом Марковникова. Анри [5] отрицал справедливость этого правила для данного случая.

Несмотря на возражения Анри, в литературе установилось твердое убеждение о справедливости во всех случаях правила В. В. Марковникова.

В 1939 г. автор этого доклада [6] натолкнулся на факты, заставившие его вновь заняться проверкой правила Марковникова. Опыты показали, что, во-первых, галогеноводороды присоединяются к окиси дивинила исключительно вопреки правилу Марковникова. Во-вторых, было обнаружено, что несимметричные окиси присоединяют спирты в различном порядке в зависимости от кислотно-основной природы катализатора [7,8].

Указанные отклонения от правила Марковникова были объяснены на основе предположения о различном механизме реакций присоединения органических окисей в кислой и щелочной средах [7, 8].

Для выяснения причин аномального поведения несимметричных окисей в присутствии кислот автором на протяжении последующих лет

был поставлен ряд опытов, результаты которых и обобщаются в данном докладе.

Начиная с 1945 г., поднятым автором вопросом заинтересовались и иностранные ученые. Большинство их работ отмечено в обзорной статье М. С. Малиновского [9] и в книге под редакцией Р. Эльдерфильда [10]. Поэтому при дальнейшем изложении автор будет давать только сноски на собственные опубликованные работы или на работы иностранных авторов, не подчеркнутые или не отмеченные в указанных обзорах.

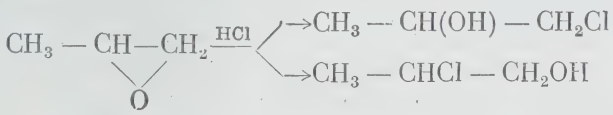
Автором были подвергнуты изучению наиболее простые несимметричные органические α-окиси (окиси пропилена, изобутилена, триметилэтилена и дивинила), а также их галогензамещенные или иные производные. Исследовались различные реакции этих окисей; однако наиболее подходящей для выяснения механизма присоединения оказалась реакция окисей со спиртами в присутствии основных или кислых катализаторов. Этой реакции и было уделено наибольшее внимание.

РЕАКЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Нормальным порядком присоединения различных веществ к окиси пропилена (по правилу Марковникова) следует считать порядок, приводящий к получению вторичных спиртов. В таком порядке присоединяются к окиси пропилена водород (амальгама натрия, Na в NH_3 [11]), аммиак, амины, металлоорганические соединения [12—14], натрацетоуксусный эфир [15] и многие другие вещества.

Определением порядка присоединения к окиси пропилена галогеноводородов занималось несколько исследователей.

В. В. Марковников впервые установил, что в случае HCl образуется вторичный спирт (I). Эти данные были затем подтверждены Михаэлем [16]



(I)

(II)

Автором этой статьи было исследовано взаимодействие окиси пропилена с 35%-ной соляной кислотой. Полученный хлоргидрин оказался идентичным с хлоргидрином, образующимся при взаимодействии с газообразным HCl, а также с хлоргидрином из пропилена и HOCl. При окислении его был получен только хлорацетон. На основании изучения скорости гидролиза этого хлоргидрина сделано заключение, что он содержит 90% вторичного (I) и около 10% первичного (II) спирта [17]. Повышение температуры реакции до 80° позволяет увеличить выход β-хлоргидрина (II) до 25% [18]. Другие галогеноводороды также дают α-галогенгидрины [41].

Таким образом, наши и литературные данные по взаимодействию окиси пропилена с щелочными и кислыми веществами свидетельствовали о том, что правило Марковникова в данном случае всегда соблюдается.

В связи с этим особый интерес представляла реакция окиси пропилена со спиртами в присутствии различных катализаторов. До исследований автора данного доклада в литературе отсутствовали какие бы то ни было данные по этому вопросу. Моноэфирам пропиленгликоля, независимо от способа получения, приписывалась структура вторичных спиртов. На работу Кокса, Нельсона и Кретчера [19], которые установили неоднородность пропилового эфира пропиленгликоля, полученного

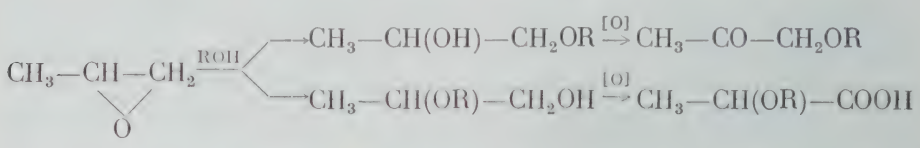
нагреванием окиси со спиртом при 180—205°, не было обращено должного внимания.

Мы исследовали реакцию окиси пропилена со спиртами в присутствии алкоголятов и кислых катализаторов (фтористый бор, серная кислота), причем установили, что в этих случаях образуются различные вещества [8].

Строение моноэфиров, полученных в присутствии алкоголятов, было доказано путем их окисления хромовой смесью, в результате которого были получены с выходом около 37% соответствующие эфиры ацетола. Последние идентифицировались в виде фенил-, *n*-нитрофенил- и 2,4-динитрофенилгидразонов [20].

Таким образом, было установлено, что в присутствии алкоголятов окись пропилена присоединяет спирты в соответствии с правилом Марковникова.

Окисление моноэфиров пропиленгликоля, полученных из окиси пропилена и спиртов в присутствии кислых катализаторов, дало кроме эфиров ацетола также и алкоксипропионовые кислоты (идентифицировались по анилидам). Было установлено, что в присутствии кислых катализаторов окись пропилена дает смесь изомерных эфиров



По вопросу о порядке присоединения спиртов к окиси пропилена в последние годы появилось несколько статей, которые подтвердили наши первоначальные выводы. Так, показано, что с метиловым спиртом в присутствии метилата натрия получается только вторичный спирт, в присутствии серной кислоты — 15% вторичного и 6% первичного спиртов [21].

Изомерные метиловые эфиры пропиленгликоля в чистом состоянии были получены для сравнения другими методами: первичный эфир — восстановлением метоксиацетона (т. кип. 118°), вторичный эфир — восстановлением метоксипропионовой кислоты (т. кип. 130—130,2°).

Этиловый спирт дает с окисью пропилена при нагревании до 245° 55,9% первичного и 16,2% вторичного эфиров. В присутствии NaOH получается 81,4% первого и 1,9% второго вещества. В присутствии фтористого бора смесь содержит 45,1% первичного и 29% вторичного эфиров. В присутствии серной кислоты получается также смесь эфиров, причем количество вторичного эфира возрастает с увеличением концентрации катализатора [22].

Имеются аналогичные данные по присоединению к окиси пропилена аллилового спирта [23], диметилвинилкарбинола [24], фенола [25, 26] и меркаптанов [27—30].

Следовательно, в настоящее время твердо установлено, что порядок присоединения спиртов к окиси пропилена зависит от природы катализаторов. Этот вывод представляет определенный практический интерес, так как моноэфиры пропиленгликоля используются в технике как растворители.

Несомненный интерес представляло изучение влияния на порядок присоединения различных веществ замещения в окиси пропилена водородных атомов на отрицательные заместители (галогены, OH, OR).

Обширная литература по реакциям эпихлоргидрина свидетельствует о соблюдении во всех случаях правила Марковникова. Так, по правилу

Марковникова присоединяются галогеноводороды, амины, магнийорганические соединения и другие вещества.

Автор доклада исследовал присоединение галогеноводородов к ближайшим гомологам эпихлор- и эпибромгидринов ($CH_3-CHHal-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$, $CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CH_2Hal$ и $(CH_3)_2CHal-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$), причем во всех случаях установил образование вторичных спиртов [31, 37]. Строение их доказывалось окислением хромовой смесью до соответствующих кетонов — дигалогенопроизводных метилэтил- и метилизопропилкетонов. Последние вещества при восстановлении цинком в уксусной кислоте гладко давали соответствующий незамещенный кетон.

Эти реакции позволили установить правило, согласно которому присоединение галогеноводородов идет так, что гидроксил оказывается между атомами галогена

$$CH_3-CHHal-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \xrightarrow{HHal} CH_3-CHHal-CH(OH)-CH_2Hal \xrightarrow{[O]}$$

$$\rightarrow CH_3-CHHal-CO-CH_2Hal \xrightarrow{[H]} C_2H_5-CO-CH_3$$

$$CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CH_2Hal \xrightarrow{HHal} CH_3-CHHal-CH(OH)-CH_2Hal \xrightarrow{[O]}$$

$$\rightarrow CH_3-CHHal-CO-CH_2Hal \xrightarrow{[H]} C_2H_5CO-CH_3$$

$$(CH_3)_2CHal-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \xrightarrow{HHal} (CH_3)_2CHal-CH(OH)-CH_2Hal \xrightarrow{[O]}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2CHal-CO-CH_2Hal \xrightarrow{[H]} (CH_3)_2CH-CO-CH_3$$

Влияние кислотно-основной природы катализаторов на реакции эпихлоргидрина и других подобных веществ со спиртами установить невозможно, так как эти вещества реагируют с щелочами за счет атомов галогена. В присутствии фтористого бора эпихлоргидрин присоединяет метиловый спирт по правилу Марковникова с образованием первичного эфира (т. кип. 171°), который резко отличается по температуре кипения от изомерного эфира ($CH_2Cl-CH(OCH_3)-CH_2OH$), полученного автором присоединением метилгипохлорита к аллиловому спирту (т. кип. 184°). Строение эфира из окиси было доказано превращением его в результате перегонки со щелочью в метиловый эфир глицида [7].

С целью выяснения влияния замещения на порядок присоединения спиртов автор (совместно с М. Г. Владимировой) [32] изучил реакцию со спиртами метилового и этилового эфиров глицида. Опыты показали, что независимо от природы катализатора здесь получаются первичные эфиры.

Таким образом, было установлено, что в случае эпихлоргидрина и других производных окиси пропилена кислотно-основная природа реагентов или катализаторов не оказывает существенного влияния на порядок присоединения. Этот вывод подтверждается более поздними

работами других авторов [23]. Особый интерес представляет изучение реакций окисей типа $CF_3-CH-CH_2$ (с мостиком O). Соответствующих данных в литературе нет.

РЕАКЦИИ ОКИСИ ИЗОБУТИЛЕНА

Окись изобутилена, как показал К. А. Красуский [2], присоединяет аммиак и амины по правилу Марковникова, т. е. с образованием третичных спиртов.

Согласно данным К. А. Красуского [3] и Михаэля [4], в результате действия на окись пропилена HCl получается на $^2/_3$ хлоргидрин с третичной спиртовой группой (по правилу Марковникова). При действии на эту смесь хлоргидринов P_2O_5 непредельные хлориды получаются с выходом 62%, и при стоянии с водой $^1/_3$ вещества легко подвергается омылению. Анри [5] получил при окислении этой смеси хлоризомасляную кислоту, на основании чего придал хлоргидрину строение первичного спирта.

Автором было вновь исследовано взаимодействие окиси изобутилена с водным 35%-ным и эфирными растворами HCl, причем было установлено, что хлоргидрины из окиси и из изобутилена и HOCl обладают различными физическими и химическими свойствами [33].

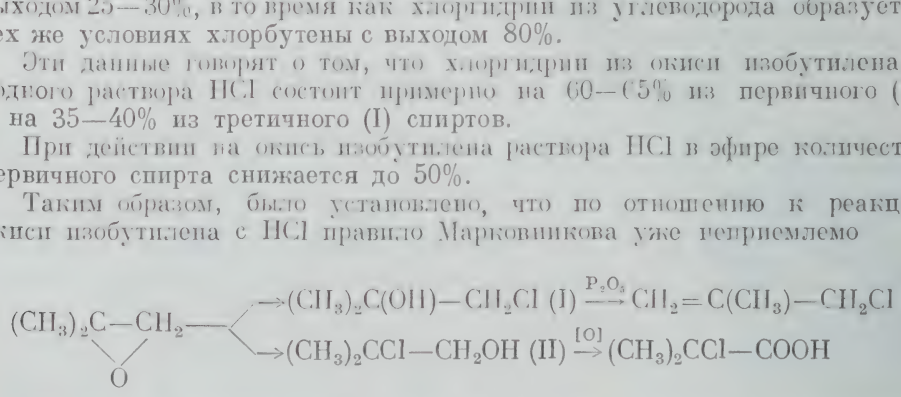
При окислении избытком хромовой смеси хлоргидрина из окиси расходуется около 90% теоретически необходимого количества бихромата, причем из реакционной смеси удается извлечь только около 20% неизменившегося хлоргидрина. В то же время на окисление хлоргидрина, полученного из изобутилена и HOCl (третичный спирт I), расходуется только 5% окислителя, причем около 90% хлоргидрина можно извлечь из смеси в неизмененном виде.

При перегонке над P_2O_5 хлоргидрин из окиси дает хлорбутены с выходом 25—30%, в то время как хлоргидрин из углеводорода образует в тех же условиях хлорбутены с выходом 80%.

Эти данные говорят о том, что хлоргидрин из окиси изобутилена и водного раствора HCl состоит примерно на 60—65% из первичного (II) и на 35—40% из третичного (I) спиртов.

При действии на окись изобутилена раствора HCl в эфире количество первичного спирта снижается до 50%.

Таким образом, было установлено, что по отношению к реакции окиси изобутилена с HCl правило Марковникова уже неприемлемо



Еще более интересные результаты были получены при изучении влияния кислотно-основной природы катализаторов на порядок присоединения к этой окиси спиртов [8]. Оказалось, что в присутствии алкоголятов получаются первичные эфиры изобутиленгликоля, в присутствии фтористого бора или кислот — третичные эфиры. Изомерные эфиры отличаются друг от друга по температуре кипения более чем на 20°. Реакция вначале была проведена только с метиловым спиртом. В последнее время были синтезированы изомерные эфиры первичных спиртов до бутилового включительно (совместно с Е. Н. Притулой).

Для целей идентификации первичные эфиры были получены также другим методом, а именно действием CH_3MgJ на эфиры алкоксиуксусных кислот

$$(CH_3)_2C\underset{O}{\diagup\!\!\!\diagdown}CH_2 \xrightarrow{ROH} \begin{cases} \xrightarrow{OR^-} (CH_3)_2C(OH)-CH_2OR \xleftarrow{CH_3MgJ} CH_2OR-COOR \\ \xrightarrow{BF_3} (CH_3)_2C(OR)-CH_2OH \end{cases}$$

Таким образом, было установлено, что замещение второго водорода в окиси пропилена ведет к резкому изменению в поведении этой окиси в кислой среде: отклонение от правила Марковникова проявляется более резко.

Литература по другим реакциям окиси изобутилена весьма скудна. Однако имеющиеся данные говорят о тех же влияниях и в других случаях. Так, например, углеводороды в присутствии $AlCl_3$ присоединяются к этой окиси с образованием первичных спиртов [34]. Меркаптаны дают смесь изомеров [35].

Интересно отметить, что изомерные эфиры изобутиленгликоля обладают совершенно различными свойствами как растворители.

РЕАКЦИИ ОКИСИ ТРИМЕТИЛЭТИЛЕНА И ЕЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

С аммиаком, аминами и магнийорганическими соединениями окись триметилэтилена образует третичные спирты (по правилу Марковникова).

Порядок присоединения галогеноводородов обстоятельно никем не изучался. К. А. Красуский [3] считал образующийся при этом хлоргидрин третичным спиртом на том основании, что этот хлоргидрин близок по температуре кипения к хлоргидрину с третичной спиртовой группой, образующемуся в результате присоединения HOCl к триметилэтилену.

Автором доклада было показано, что хлоргидрин из окиси и из углеводорода резко отличаются по своим химическим свойствам [33]. Хлоргидрин из углеводорода перегоняется при обычном давлении без разложения, в то время как хлоргидрин из окиси дает при перегонке метилизопропилкетон. Последний идентифицировался по *n*-нитрофенилгидразону. При окислении хлоргидрина из окиси расходуется 97% от вычисленного количества бихромата. В тех же условиях на окисление хлоргидрина из углеводорода расходуется всего 16% окислителя

$$(CH_3)_2C\underset{O}{\diagup\!\!\!\diagdown}CH-CH_3 \rightarrow$$

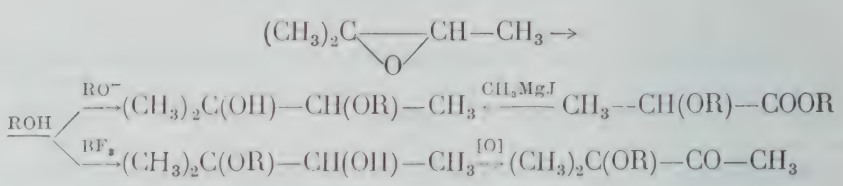
$$\xrightarrow{HCl} \begin{cases} \rightarrow (CH_3)_2C(OH)-CHCl-CH_3 \xleftarrow{HOCl} (CH_3)_2C=CH-CH_3 \\ \rightarrow (CH_3)_2CCl-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{перег.} (CH_3)_2CH-CO-CH_3 \\ \quad \downarrow [O] \\ (CH_3)_2CCl-CO-CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CH-CO-CH_3 \end{cases}$$

Эти данные свидетельствуют о том, что присоединение HCl к окиси триметилэтилена идет главным образом вопреки правилу Марковникова.

Порядок присоединения спиртов к этой окиси резко зависит от природы катализатора. Было показано (совместно с Б. В. Ганцевой и О. А. Киселевой) [36], что в присутствии алкоголятов получаются вторич-

ные эфиры триметилэтиленгликоля. В присутствии фтористого бора получаются, наоборот, третичные эфиры.

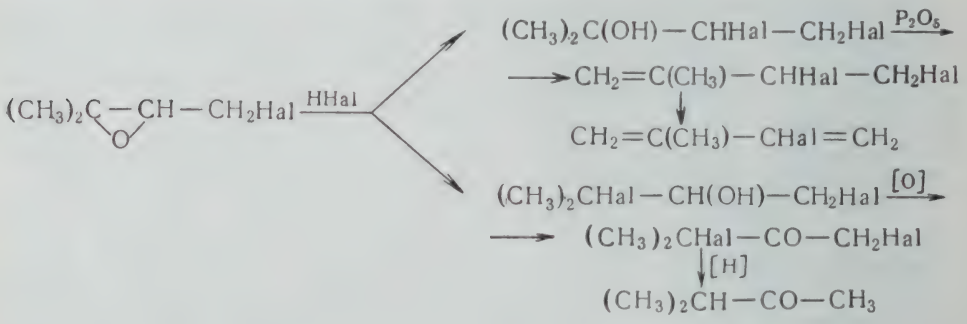
Вторичные эфиры были получены для сопоставления свойств другим методом, а именно действием CH_3MgJ на эфиры алкоксипропионовых кислот. Строение третичных эфиров было доказано окислением до эфиров диметилацетилкарбинола



Таким образом, вторично-третичная окись триметилэтилена ведет себя так же, как первично-третичная окись изобутилена.

Автором было изучено также присоединение хлористого и бромистого водорода к окисям типа $(CH_3)_2C-CH-CH_2Hal$ [37].

Строение полученных спиртов доказывалось окислением и дегидратацией с последующим отщеплением HHal

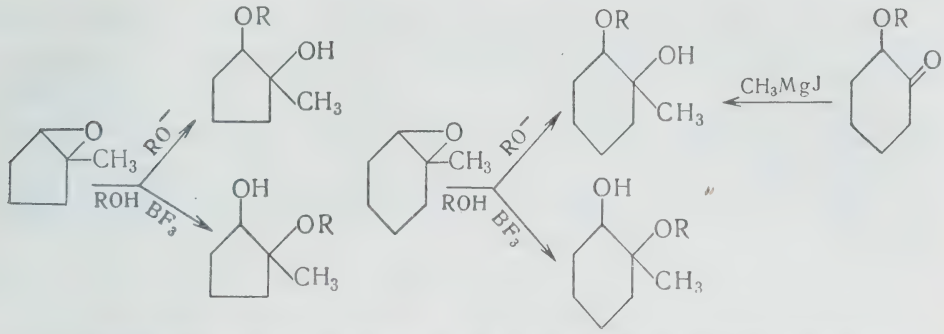


При окислении были получены кетоны, восстанавливающиеся цинком в уксусной кислоте до метилизопропилкетона.

При дегидратации с небольшим выходом (10—15%) были получены галогенопроизводные изопрена, которые мы идентифицировали по константам и по температуре плавления продуктов их конденсации с малеиновым ангидридом.

Таким образом, было показано, что замещенные окиси триметилэтилена присоединяют галогеноводороды главным образом вопреки правилу Марковникова.

Из других вторично-третичных окисей были подвергнуты исследованию (совместно с Л. В. Золотовой и А. С. Ширкевич) окиси метилциклопентена и метилциклогексена. Обе указанные окиси присоединяли метиловый спирт в присутствии метилата натрия в соответствии с правилом Марковникова — с образованием вторичного эфира. В присутствии фтористого бора получались третичные эфиры. Один из этих эфиров был получен для целей идентификации действием CH_3MgJ на метоксициклогексанон.



РЕАКЦИИ ОКИСИ ДИВИНИЛА И ЕЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

Окись дивинила до последнего времени была крайне мало изученным веществом. В последние годы положение резко изменилось.

Окись дивинила присоединяет натрацетоуксусный эфир [38] и амины [39,40] в соответствии с правилом Марковникова. Автором было показано, что галогеноводороды, наоборот, присоединяются к этой окиси с образованием первичных спиртов, резко отличающихся по физическим и химическим свойствам от вторичных спиртов, получающихся в результате присоединения HOHal к дивинилу [6]. Последние вещества при бромировании и затем окислении дают галогенопроизводные метилэтилкетона. Галогенгидрины из окисей в этих условиях не дают карбонильных соединений. Различный характер гидроксильных групп подтверждается и различной легкостью их ацетилирования.

$$CH_2{=}CH{-}CH(OH){-}CH_2Hal \xleftarrow{HOHal} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} \xrightarrow{HHal} CH_2{=}CH{-}CHHal{-}CH_2OH$$

Аналогичным образом ведут себя и окиси хлоропрена [42] и α-бромбутадиена [43].

Реакцию со спиртами автор исследовал только для окиси дивинила [44]. В присутствии алкоголятов и в присутствии фтористого бора окись дивинила дает близкие по физическим свойствам и совершенно различные по химическим свойствам вещества.

Эфиры эритрола, полученные в присутствии фтористого бора, при перегонке со щелочью гладко отщепляют воду и дают ранее описанные автором доклада алкоксипрены. Последние идентифицировались по константам и путем превращения гидролизом в метилвинилкетон, который легко определяется в виде продукта конденсации с фенилгидразином—метилфенилпиразолона. Изомерные эфиры, полученные в присутствии алкоголятов, давали лишь следы алкоксипренов.

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}ROH \xrightarrow{BF_3} CH_2{=}CH{-}CH(OR){-}CH_2OH \xrightarrow{KOH} CH_2{=}CH{-}C(OR){=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}ROH \xrightarrow{R\bar{O}} CH_2{=}CH{-}CH(OH){-}CH_2OR \xrightarrow{Br_2} CH_2Br{-}CHBr{-}CH(OH){-}CH_2OR$$

$$CH_2Br{-}CHBr{-}CO{-}CH_2OR \xleftarrow{[O]} CH_2Br{-}CHBr{-}CH(OH){-}CH_2OR$$

$$CH_2Br{-}CHBr{-}CO{-}CH_2OR \xrightarrow{[H]} CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2OR$$

Таким образом, для веществ, полученных первым методом, была доказана структура вторичных эфиров.

Эфиры эритрола, полученные вторым методом, были превращены в дибромиды, и затем дибромиды были окислены. При восстановлении продуктов окисления цинком в уксусной кислоте были получены алкоксиметилэтилкетоны.

Таким образом, для веществ, полученных в присутствии алкоголятов, была доказана формула первичных эфиров. Здесь присоединение прошло по правилу Марковникова.

Эти данные автора были подтверждены в последующие годы рядом других исследователей [45, 46].

В последнее время показано, что установленное автором правило в отношении реакций непредельных окисей соблюдается и в случае ацетиленовых и винилацетиленовых окисей [47, 48].

Обширный материал имеется в литературе по порядку присоединения различных реагентов к окиси стирола. Галогеноводороды присоединяются к этой окиси, как и к окиси дивинила, вопреки правилу Марковникова. Присоединение спиртов подчиняется установленному автором правилу для окиси дивинила.

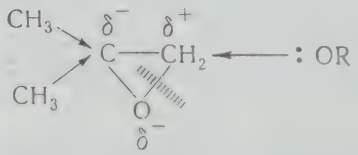
Окись стирола интересна тем, что здесь имеется возможность путем введения заместителей в кольцо сильно влиять на характер эффекта кольца. Так, если в кольцо в *о*-положение введена нитрогруппа, соответствующая нитрооксись присоединяет галогеноводород по правилу Марковникова [49]. Автор предполагает заняться изучением реакций таких замещенных окисей.

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ

Полученные нами экспериментальные данные позволяют сделать следующие основные выводы, проливающие свет на механизм превращения органических α-окисей.

1. С нейтральными или щелочными реагентами органические α-окиси жирного ряда реагируют исключительно или преимущественно в соответствии с правилом Марковникова.

Многие авторы рассматривают такой процесс присоединения как обычное нуклеофильное присоединение [50] или замещение [45]. Более гидрогенизированный атом углерода оказывается в этом случае более положительно поляризованным и потому в первую очередь подвергается атаке аниона реагента в соответствии со следующей схемой (для окиси изобутилена):

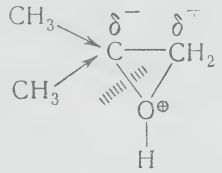


Автор доклада полагает, что существенное значение имеет еще и прочность связей в окисном кольце. В соответствии с изображенной выше формулой связь с кислородом первичного углеродного атома будет более поляризованной и потому более реакционноспособной. Это, по мнению автора, и является причиной ее разрыва в первую очередь.

2. Кислые реагенты, а также нейтральные реагенты в присутствии кислых катализаторов (спирты в присутствии кислот или фтористого

бора) присоединяются к окисям в большей или меньшей мере в обратном порядке по сравнению с тем, который можно предвидеть по правилу Марковникова.

Автор объясняет это явление, исходя из предположения о том, что кислые реагенты или катализаторы в первую очередь образуют с окисями оксониевые соли. В таких солях, как это видно из написанной ниже формулы, более поляризованной является связь кислорода с менее гидрогенизованным атомом углерода



Такое объяснение различий в порядке присоединения реагентов к α-окисям в щелочной и кислой средах напоминает объяснение частичной *м*-ориентации при галогенировании ароматических аминов, где наряду с *о*-, *п*-ориентирующей аминогруппой в процессе галогенирования возникает *м*-ориентирующая аммонийная группа (за счет образующегося галогеноводорода).

Возможность двух механизмов в реакции присоединения к окисям спиртов в различной среде подтверждается совершенно различными скоростями этих реакций: кислые катализаторы вызывают энергичную реакцию; в присутствии щелочей присоединение завершается по истечении многих часов и при повышенной температуре.

3. Предполагаемый механизм реакции присоединения к органическим α-окисям предусматривает различия в порядке присоединения между окисями пропилена и изобутилена. Действительно, накопление алкильных групп ведет к увеличению различий в поляризации углеродных атомов, и потому эффект ориентации проявляется более сильно.

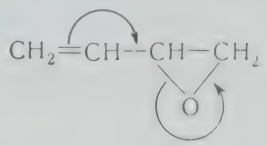
4. Галогенозамещенные или OR-замещенные органические α-окиси изученных типов присоединяют кислотные и щелочные реагенты не в соответствии с правилом Марковникова, а в соответствии с новым правилом, согласно которому гидроксильная группа в этом случае возникает между отрицательными группировками

$$R_2C-CH-CHHal-R \xrightarrow{HHal} R_2CHal-CH(OH)-CHHal-R$$
$$\quad\ \ \diagdown\ \ \diagup$$
$$\quad\ \ \ \ O$$

Это явление представляет собой следствие вицинального эффекта. Обратный порядок раскрытия окисного кольца требует возникновения двух положительных зарядов у рядом стоящих углеродных атомов

$$R_2=\underset{\underset{O_{\ominus}}{|}}{C}-\underset{\oplus}{CH}-\overset{\delta+}{\underset{\underset{Hal}{|}}{CH}}-R$$

5. Сравнение порядка присоединения к первично-вторичной окиси пропилена и к первично-вторичной окиси дивинила приводит к выводу о наличии своеобразного сопряжения в последнем веществе между окисной и двойной связями:



Такое сопряжение в исследованных нами случаях не приводит к преимущественному получению 1,4-продуктов. Однако в последнее время было установлено, что некоторые металлоорганические соединения способны присоединяться к окиси дивинила именно таким образом [51—53]

$$CH_2=CH-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2 \xrightarrow{RMgHal} R-CH_2-CH=CH-CH_2OH$$

Сопряжение окисного кольца с двойной связью столь сильно влияет на характер разрыва окисного кольца, что и окись хлоропрена в результате присоединения галогеноводородов дает первичные спирты, вопреки правилу, установленному для предельных окисей (см. п. 4).

Как видно из изложенного, на основе предположения о различном механизме превращения окисей в кислой и щелочной среде, т. е. исходя из предположения об образовании в кислой среде оксониевых соединений, оказывается возможным объяснить и систематизировать основные факты в области химии органических окисей.

Высказанные здесь взгляды могут быть распространены и на другие реакции органических окисей. Мы ни в какой мере не ставили своей целью обзор всех многообразных превращений окисей, однако известные автору факты в подавляющем большинстве согласуются с развитыми в докладе взглядами.

Автор полагает, что в дальнейшем следует уделять внимание изучению реакций замещенных окисей типа $CX_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2$ и $(CX_3)_2C-\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2}$.

Надо полагать, что и здесь, как и в случае подобным образом замещенных олефинов [54], должны обнаружиться аномалии в порядке присоединения. Большой интерес, как уже отмечалось, представляют реакции окисей арилолефинов.

Автор полагает, что данное сообщение привлечет внимание физикохимиков, занимающихся кинетикой. Исследование кинетики реакций органических окисей в различной среде, несомненно, даст много ценного материала для окончательного суждения о механизме превращений этих интересных и практически важных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Марковников. ЖРХО, 8, 23 (1875).
2. К. А. Красуский. Исследование реакций аммиака и аминов с органическими окисями. Киев, 1911.
3. К. А. Красуский. ЖРХО, 32, 84 (1900); 34, 562 (1902); 39, 520 (1907).
4. A. Michael. J. prakt. Chem., **64**, 105 (1901); Ber., **39**, 2789 (1906).
5. L. Henry. C. r., **142**, 493 (1906); Ber., **39**, 2789 (1906).
6. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **11**, 991 (1941).
7. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **10**, 981 (1940).
8. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **14**, 1038 (1944).
9. М. С. Малиновский. Усп. химии, **5**, 576 (1950).
10. Гетероциклические соединения. Под ред. Р. Эльдерфильда. ИЛ, 1953.
11. A. J. Birch. CA., **46**, 2520, 11117 (1952).

12. М. С. Малиновский, Е. Е. Волкова, Н. М. Морозова. Журн. общ. химии, 19, 114 (1949).
13. R. C. Huston и сотр. J. Org. Chem., **13**, 331 (1948); **15**, 1211 (1950); **16**, 673 (1951).
14. S. J. Cristol, J. R. Douglass, J. S. Meek. J. Am. Chem. Soc., **73**, 816 (1951).
15. R. M. Adams, C. A. Vander Werf. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4368 (1950).
16. A. Michael. J. prakt. Chem., **60**, 423 (1899); Ber., **39**, 2786 (1906).
17. L. Smith. Z. phys. Chem., **93**, 59 (1918).
18. G. Forsberg, L. Smitt. Acta chem. Scand. **1**, 577 (1947).
19. H. L. Cox, W. L. Nelson, L. H. Cretcher. J. Am. Chem. Soc., **49**, 1080 (1927).
20. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **16**, 1206 (1946).
21. W. Recke, A. Sadle. J. Am. Chem. Soc., **72**, 1251 (1950).
22. H. C. Chitwood, B. T. Freure. J. Am. Chem. Soc., **68**, 680 (1946).
23. D. Swern, G. N. Billen, H. B. Knight. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1152 (1949).
24. К. Д. Петров, Е. С. Лагучева. Журн. общ. химии, **21**, 1460 (1951).
25. A. R. Sexton, E. C. Britton. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3606 (1948).
26. G. P. Mc Sweeney, L. F. Wiggins, D. J. C. Wood. J. Chem. Soc., 37 (1952).
27. S. Searles. J. Am. Chem. Soc., **73**, 4515 (1951).
28. L. N. Owen, P. N. Smith, J. Chem. Soc., 2973 (1951).
29. R. D. Schnetz. J. Am. Chem. Soc., **73**, 1881 (1951).
30. W. Davies, W. E. Savige. J. Chem. Soc., **774** (1951).
31. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **11**, 713 (1941).
32. М. Г. Владимирова, А. А. Петров. Журн. общ. химии, **17**, 51 (1947).
33. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **15**, 690 (1945).
34. W. T. Somerville, P. E. Spoerri. J. Am. Chem. Soc., **72**, 2185 (1950).
35. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 179 (1951).
36. А. М. Петров, Б. В. Ганцева, О. А. Киселева. Журн. общ. химии, **23**, 737 (1953).
37. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **15**, 931 (1945).
38. R. R. Russel, C. A. Vander Werf, J. Am. Chem. Soc., **69**, 11 (1947).
39. F. F. Blicke, амер. пат. 2533085, С. А. **45**. 2500 (1951).
40. M. W. Long, jr. Амер. патент 2497553; С. А., **44**, 4495 (1950).
41. И. Л. Кнунянц, С. В. Кильдишева, И. П. Петров. Журн. общ. химии, **19**, 95 (1949).
42. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **9**, 2232 (1939).
43. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **10**, 1887 (1940).
44. А. А. Петров. ДАН СССР, **50**, 243 (1945); Журн. общ. химии, **16**, 1625 (1946).
45. R. C. Kadesch. J. Am. Chem. Soc., **68**, 41 (1946); **69**, 2955 (1947).
46. P. D. Bartlett, S. D. Ross. J. Am. Chem. Soc., **70**, 926 (1948).
47. Ф. Я. Первеев, Н. И. Кудряшова. Журн. общ. химии, **22**, 1580, 1964 (1952); **23**, 1673 (1953).
48. А. А. Петров. Журн. общ. химии, **24**, 803 (1954).
49. F. Arndt, B. Eistert, W. Partale. Ber., **61**, 1107 (1928).
50. Т. И. Темникова, Е. Н. Кропачев. Журн. общ. химии, **19**, 2069 (1940).
51. G. T. Gmitter, F. L. Benton. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4586 (1950).
52. R. W. Freedman, E. I. Becker. J. Org. Chem., **16**, 1701 (1951).
53. J. C. Hillyer, J. T. Edmonds. Амер. патент 2583426; С. А., **46**, 8669 (1952).
54. A. L. Henne, M. A. Smook, R. L. Pelley. J. Am. Chem. Soc , **72**, 4756 (1950).

Г. А. РАЗУВАЕВ

РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКСИАЦИЛ-РАДИКАЛОВ И ПОЛИХЛОРМЕТИЛ- И ЭТИЛ-РАДИКАЛОВ

Специфические реакции радикалов [1] — димеризация и отрыв атома водорода от окружающих молекул находятся в прямой зависимости от стабильности радикала. Малостабильные радикалы, как, например, метил, ренил, стабилизируются главным образом отрывом водорода, а не димеризацией. Малостабильный этил-радикал большей частью диспропорционируется на этан и этилен, что представляет частный случай реакции отрыва водорода. Наоборот, стабильные радикалы, как, например, бензил, только димеризуются, как это было показано нами на примере самых разнообразных реакций [2]. Радикалы типа CCl_3 реагируют и путем димеризации и путем насыщения водородом в зависимости от условий проведения реакции. Для сложных радикалов возможна еще своеобразная реакция распада на молекулу или атом и более простой радикал. Можно привести много примеров такого рода:

$$CH_3CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_3 + CH_2 = CH_2;\ CH_3Hg\cdot \rightarrow CH_3\cdot + Hg;$$
$$CH_3\dot{C}O \rightarrow CH_3\cdot + CO;\ CH_3CO_2\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CO_2;$$
$$(CH_3)_2C(CN)N = N\cdot \rightarrow N_2 + (CH_3)_2(CN)C\cdot \text{ и др.}$$

Такой распад идет при повышенной температуре. Иногда вследствие малой стабильности первичного радикала принимается неправильная схема диссоциации некоторых органических соединений, которые протекают будто бы с отщеплением устойчивой молекулы (CO_2, N_2 и др.) или атома (металл), например:

$$R\text{—}Hg\text{—}R \longrightarrow 2R\cdot + Hg;\quad R\text{—}CO_2\text{—}CO_2R \longrightarrow R\cdot + CO_2 + \cdot O_2CR$$

$$R\text{—}N\text{—}N\text{—}R \longrightarrow 2R\cdot + N_2 \text{ и др.}$$

В действительности же сначала происходит диссоциация

$$R - Hg - R \rightarrow R\cdot + \cdot HgR;\ RCO_2CO_2R \rightarrow 2RCO_2\cdot$$
$$R - N = N - R \rightarrow R\cdot + \cdot N = N - R,$$

а затем распад радикалов.

В настоящем докладе подводятся некоторые итоги экспериментальных работ кафедры органической химии Горьковского государственного университета по изучению оксиацильных радикалов и полихлорэтильных радикалов. Исследование такого рода радикалов представляет также известный практический интерес. Радикалы $RCO_2\cdot$ образуются при распаде ацильных перекисей, которые широко употребляются в качестве инициаторов реакций полимеризации, теломеризации, присоединения к кратным связям и многих других.

Изучение разнообразных реакций ацильных перекисей заставляет нас считать, что первичным процессом является диссоциация связи кислород—кислород, а не выделение молекулы CO_2 [3]. На диссоциацию связи O — O указывают также последние работы Х. С. Багдасарьяна и Р. И. Милютинской [4] и С. Ф. Рафикова и В. С. Кудиновой [5].

Наиболее удобными объектами для исследования RCO_2-радикалов являются ацильные перекиси. Мы хотели изучить реакции этих радикалов с различными соединениями и на некоторых примерах проследить влияние R-радикала на устойчивость RCO_2-радикалов. Для исследования взаимодействия радикалов с различными реагентами нами использовался следующий метод: ацильная перекись подвергалась воздействию одновременно двух различных агентов. По составу продуктов реакции можно определить относительную реакционную способность перекиси по отношению к каждому реагенту. Такой метод использовался для определения относительной реакционной способности арильных соединений в их реакциях с перекисью бензоила [6]. По определению соотношения продуктов фенилирования обоих компонентов растворителя можно было получить величины относительной реакционной способности:

$$\frac{PhNO_2}{PhH}K = 4; \qquad \frac{PhCl}{PhH}K = 1{,}44 \qquad \text{и т. д.}$$

В общем для неконденсированных ароматических соединений найденные величины не очень разнятся друг от друга. Такой же метод употребляется для исследования ингибирующего действия некоторых добавок на свободно-радикальные реакции, например на реакции CCl_3-радикалов с соединениями, обладающими активными метиленовыми группами [7].

Кроме соотношений между продуктами реакций перекиси со взятыми реагентами, мы старались установить также наличие возможных продуктов взаимодействия вторичных радикалов между собой. Нами было исследовано взаимодействие с перекисью бензоила в следующих системах: (I) бензол + нитробензол: (II) нитробензол + четыреххлористый углерод; (III) бензол + метиловый спирт; (IV) четыреххлористый углерод + метиловый спирт; (V) четыреххлористый углерод + изопропиловый спирт; (VI) бензол + ртуть; (VII) бензол + медь; (VIII) бензол + олово и (IX) четыреххлористый углерод + ртуть. Получены следующие результаты (Б. Н. Морыганов): в системе (I) перекись реагирует при нагревании с выделением CO_2 одновременно с обоими компонентами смеси, что можно определить по образованию дифенила за счет бензола и нитродифенила за счет нитробензола. Соотношение этих продуктов реакции равно 9 : 7. В общем реакция с обоими компонентами проходила по R — H-схеме

$$[C_6H_5CO_2]_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5C_6H_5 + CO_2 + C_6H_5COOH; \qquad (1)$$

$$[C_6H_5CO_2]_2 + C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5C_6H_4NO_2 + C_6H_5COOH + CO_2. \qquad (2)$$

В продуктах реакции не был обнаружен динитродифенил, который мог образоваться за счет димеризации нитрофенил-радикалов, получающихся при отрыве водорода от нитробензола. В системе (II) перекись бензоила также реагировала одновременно с обоими компонентами, т. е. проходила реакция (2) с нитробензолом и с четыреххлористым углеродом по уравнению

$$[C_6H_5CO_2]_2 + CCl_4 \rightarrow C_6H_5Cl + CO_2 + CCl_3C_6H_4COOH. \quad (3)$$

Одновременно образуется некоторое количество гексахлорэтана за счет димеризации трихлорметилрадикалов. По выходам продуктов реакции — нитродифенилу (за счет нитробензола) и хлорбензолу (за счет CCl_4) — найдено соотношение для реакций (2) : (3) = 6 : 31. В этом случае также не было обнаружено продуктов взаимодействия вторичных радикалов. Можно было ожидать появления нитробензолхлорида за счет соединения нитрофенилрадикала и CCl_3-радикала. При реакции перекиси бензоила с бензолом и метиловым спиртом (III) перекись реагировала и с бензолом по (1), и с метиловым спиртом

$$[C_6H_5CO_2]_2 + CH_3OH \rightarrow 2C_6H_5COOH + CH_2O, \quad (4)$$

что отмечали в своей работе С. Р. Рафиков и В. С. Кудинова [5].

На наличие реакции (1) указывает образование дифенила в количестве 0,14 молей на 1 моль перекиси. Соотношение реакций (1) и (4) найти не удалось, так как, судя по балансу, реакция со спиртом (4) сопровождается также выделением бензола, количество которого невозможно установить. В продуктах реакции найден метилбензоат (0,28 моля). Реакции перекиси бензоила со спиртами (IV и V) проходили несколько отлично от рассмотренных выше систем. Здесь также наблюдались реакции перекиси с каждым компонентом смеси: для метилового спирта — реакции (3) и (4), для изопропилового спирта — реакция (3) и

$$(C_6H_5CO_2)_2 + (CH_3)_2CHOH \rightarrow 2C_6H_5COOH + CH_3COCH_3; \quad (5)$$

кроме продуктов, образовавшихся по реакциям (3) и (4) или (3) и (5), выделены также хлористый водород и хлороформ, которые могли образоваться только за счет взаимодействия четыреххлористого углерода со спиртами. Такие реакции проходят, как нами было указано ранее [8], или при сравнительно высоких температурах (210—220°) при нагревании смеси компонентов в запаянных трубках

$$CCl_4 + CH_3OH \rightarrow CHCl_3 + HCl + CH_2O, \quad (6)$$

или при облучении УФ-светом в кварцевых пробирках при обычной температуре по уравнению

$$2CCl_4 + CH_3OH \rightarrow C_2Cl_6 + CH_2O + HCl. \quad (7)$$

Следовательно, при реакции перекиси бензоила со спиртами и четыреххлористым углеродом инициируется их реакция между собой, протекающая, судя по выделению хлороформа, по уравнению термической реакции (6). Определяя количество молей образовавшихся HCl и хлороформа на 1 моль распавшейся перекиси, можно было доказать, что инициированная реакция имеет цепной механизм и длина цепи зависит от концентрации перекиси. При большой концентрации (0,025 моля пере-

киси на смесь 1 моля CCl_4 с 1 молем изопропилового спирта) длина цепи равна 5,7; с уменьшением концентрации перекиси длина цепи возрастает: при 0,012 молей — 5,7; 0,008 молей — 9,9; 0,004 молей — 13,9; 0,002 молей — 22,9 и 0,001 молей — 39,7. С метиловым спиртом и CCl_4 также идет инициированная перекисью цепная реакция, но длина цепи значительно меньше: при 0,025 молей перекиси — 1,4, при 0,004 молей — 1,7, 0,002 молей — 2,4 и 0,001 молей — 4,3. Мы считаем, что реакция, вероятно, протекает по следующей схеме:

Начало цепи $(C_6H_5CO_2)_2 \rightarrow 2C_6H_5CO_2\cdot$

Цепь
$$\begin{cases} C_6H_5CO_2\cdot + CH_3CHOHCH_3 \rightarrow C_6H_5COOH + CH_3C(\dot{O}H)CH_3 \\ CH_3\dot{C}(OH)CH_3 + CCl_4 \rightarrow CH_3CCl(OH)CH_3 + CCl_3\cdot \\ CH_3CCl(OH)CH_3 \rightarrow HCl + CH_3COCH_3 \\ CCl_3\cdot + CH_3CH(OH)CH_3 \rightarrow CHCl_3 + CH_3\dot{C}(OH)CH_3 \end{cases}$$

Обрыв $2CCl_3\cdot \rightarrow C_2Cl_6$

Описанная нами реакция отрыва водорода CCl_3-радикалами от спиртов подобна реакции CCl_4 с углеводородами, которая происходит при нагревании компонентов в присутствии перекиси бензоила. В этом случае также наблюдалось образование хлороформа [9].

Весьма интересны реакции перекиси бензоила с металлами в растворе бензола. Реакция со ртутью [10] (VI) проходит по двум направлениям:

$$(C_6H_5CO_2)_2 + Hg \begin{cases} \nearrow (C_6H_5CO_2)_2Hg_2 & (8) \\ \searrow C_6H_5HgOCOC_6H_5 + CO_2 & (9) \end{cases}$$

При проведении реакции в кипящем бензоле идут обе реакции—присоединение ко ртути оксибензоил-радикалов (8) и фенил- и оксибензоил-радикалов (9). Последняя реакция проходит примерно на 30 — 35%.

Так же проходит реакция с перекисью ацетила: без нагревания образуется ацетат закиси ртути, при нагревании — ацетат метилртути с выходом 65%. Образование металлоорганических соединений ртути вызывается распадом при нагревании оксиацильного радикала

$$RCO_2\cdot \rightarrow R\cdot + CO_2, \qquad (10)$$

который далее может реагировать или со ртутью, или с ее закисной солью (Ольдекоп, Майер) [11]. Показано, что идет реакция с закисной солью по уравнению

$$RCOO - Hg - HgOCOR + 2R'\cdot \rightarrow 2R'HgOCOR.$$

Из ацетата закиси ртути и перекиси ацетила образуется ацетат метилртути, с перекисью бензоила — ацетат фенилртути. С солями окиси ртути перекиси ацетила и бензоила реагируют также с образованием металлоорганических соединений, но реакция проходит по цепному механизму по следующей схеме:

(1) Начало цепи: реакция (10)

(2) Цепь:

$$R\cdot + (R'CO_2)_2Hg \rightarrow RHgOCOR' + R'CO_2\cdot$$
$$R'CO_2\cdot \rightarrow R'\cdot + CO_2$$
$$R'\cdot + (R'CO_2)_2Hg \rightarrow RHgOCOR' + R'CO_2\cdot \text{ и т. д.}$$

(3) Обрыв цепи:

$$R\cdot + (R'CO_2)_2Hg \rightarrow R'COOR + R'CO_2Hg.$$

Данная схема доказывается следующим: 1) для начала реакции требуется небольшое количество инициатора-перекиси; 2) при избытке ацетата ртути ($R' = CH_3$) реакция идет с постоянной скоростью; 3) при инициаторе-перекиси бензоила и ацетате ртути ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) выделены ацетаты фенилртути и метилртути; 4) в продуктах реакции обнаружены (при $R' = CH_3$) метилацетат и ацетат закиси ртути. Реакцию с бензоатом ртути не удалось провести.

Совершенно так же идет реакция с медью при обычной температуре с образованием бензоата закиси меди (VII) или с оловом (VIII). Последняя реакция (Ольдекоп, Морыганов) [12] проходила при нагревании с образованием бензоата четырехвалентного олова. Несмотря на то, что реакция проводилась при кипении бензола, почти совершенно не наблюдалось взаимодействия перекиси с бензолом по уравнению (1): не было отмечено образования дифенила и заметного выделения CO_2.

Реакция перекиси со ртутью в растворе четыреххлористого углерода (IX) проходила на холоду без выделения CO_2 по уравнению (8). При кипении растворителя [13] наблюдалась также реакция перекиси с CCl_4 (3) и взаимодействие образовавшегося фенилртуть-радикала с растворителем

$$C_6H_5\cdot + Hg \rightarrow C_6H_5Hg\cdot; \quad C_6H_5Hg\cdot + CCl_4 \rightarrow C_6H_5HgCl + CCl_3\cdot.$$

Кроме того, очень легко идет присоединение оксибензоил-радикалов в растворе бензола, в дихлорэтане или уксусном ангидриде с $SnCl_2$ и $SbCl_3$ без выделения CO_2.

Из сопоставления опытных данных можно заключить, что легкость реакции перекиси бензоила будет возрастать по ряду: $C_6H_5NO_2 < C_6H_6 < CCl_4 < Sn < Cu < Hg <$ спирты.

Особенно удобным методом идентификации радикалов является их фиксация на ртути. Этод метод мы применили для исследования стабильности оксацил-радикалов, для чего можно использовать относительные выходы продуктов по уравнениям (8) и (9). Были проведены опыты с действием на ртуть, кроме перекиси бензоила в бензольном растворе, перекиси *м*-нитробензоила и ацетила (Ольдекоп). При обычной температуре не было отмечено распада оксацил-радикалов; в присутствии всех трех перекисей шло образование соответствующих солей закиси ртути по уравнению (8). Только с перекисью ацетила был ясно заметен характерный запах метилртутных соединений, но выделение их в заметных количествах не было возможно. При проведении реакции в кипящем бензоле получена была очень большая разница, объясняемая различной устойчивостью RCO_2-радикалов. Для перекиси бензоила наблюдались одновременно оба направления реакции (8) и (9). Перекись *м*-нитробензоила при нагревании реагировала со ртутью по уравнению (8) без выделения CO_2; что касается перекиси ацетила, то в этом случае реакция шла почти исключительно по уравнению (9) с образованием ацетата метилртути. Отсюда ясно видно, что радикал $CH_3CO_2\cdot$ наиболее неустойчив и при 80° распадается. Радикал *м*-$NO_2C_6H_4CO_2\cdot$ является наиболее устойчивым; $C_6H_5CO_2\cdot$ занимает среднее положение. Можно предположить, что в арильных радикалах такого рода существует сопряжение между одиночным электроном CO_2-группы и ароматическим ядром, что усиливает их связь. В радикале $CH_3CO_2\cdot$ такое сопряжение отсутствует, и он распадается особенно легко.

Интересно отметить еще следующее: реакции ацильных перекисей со ртутью совершенно подавляются добавкой к бензольному раствору гидрохинона или спирта. Перекись бензоила будет реагировать исключительно с последними. Реакция со ртутью полностью подавляется при проведении опытов при нагревании и на холоду. Вместе с тем, как отмечалось выше, смесь бензола со спиртом (III) реагировала с перекисью бензоила так, что в реакции принимали участие оба компонента смеси, несмотря на то, что бензол реагирует с перекисью труднее ртути. Реакции, проходящие с металлами, безусловно значительно отличаются от других реакций с растворителями. С металлами распад перекиси проходит в гетерогенной среде на поверхности добавленного металла. Перекись бензоила реагировала также со ртутью в диоксановом растворе при обычной температуре с образованием бензоата закисной ртути. Гидроперекись ацетила со ртутью не реагировала.

Различная устойчивость оксиацетил- и оксибензоил-радикалов проявляется в реакциях смешанной перекиси ацетилбензоила. При действии ее на ртуть при обычной температуре в бензольном растворе образуется смесь ацетата и бензоата закисной ртути. При нагревании выделен бензоат метилртути, т. е. отщепление CO_2 шло со стороны оксиацетильного радикала. Такого рода направление реакции наблюдается и при других реакциях перекиси ацетилбензоила (Латяева). Так, при ее реакциях с метиловым или изопропиловым спиртами идет преимущественный отрыв CO_2 от $CH_3CO_2\cdot$-радикала. В метиловом спирте идут две реакции

$$C_6H_5CO_2O_2CCH_3 + CH_3OH \begin{cases} \nearrow C_6H_5COOH + CH_3COOH + CH_2O & (11) \\ \searrow C_6H_5COOH + CH_4 + CO_2 + CH_2O & (12) \end{cases}$$

Найдено соотношение реакций (11) : (12) = 1 : 6. Таким образом, бо́льшая часть $CH_3CO_2\cdot$-радикалов успевала распадаться на CO_2 и $CH_3\cdot$. Реакция с изопропиловым спиртом проходит значительно быстрее. В этом случае также наблюдалось два направления реакции

$$C_6H_5CO_2O_2CCH_3 + CH_3CH(OH)CH_3 \begin{cases} \nearrow C_6H_5COOH + CH_3COOH + CH_3COCH_3 & (13) \\ \searrow C_6H_5COOH + CH_4 + CO_2 + CH_3COCH_3 & (14) \end{cases}$$

Соотношение реакций (13) : (14) равнялось около 1 : 5.

Значительно труднее шла реакция перекиси с уксусной кислотой при нагревании. Кроме взаимодействия с растворителем, наблюдается еще распад перекиси по уравнению

$$C_6H_5CO_2O_2CCH_3 \rightarrow C_6H_5COOCH_3 + CO_2,$$

при котором также идет отрыв CO_2 от радикала $CH_3CO_2\cdot$. За счет реакции с уксусной кислотой образуются янтарная кислота, метан, CO_2, бензол и другие продукты. Таким образом, при этом радикал $CH_3CO_2\cdot$ также распадается на CO_2 и метил-радикал, отрывающий водород от растворителя.

Как было указано, в реакциях спиртов с четыреххлористым углеродом (IV и V) радикал $CCl_3\cdot$ отрывал от спирта водород, давая хлороформ (6). При проведении реакции при облучении наблюдается реакция димеризации CCl_3-радикалов до гексахлорэтана (7). Возможно сделать предположение о том, что обе реакции (6) и (7) идут через один первичный продукт, который мог быть или гексахлорэтаном, или хлороформом.

Для этого были проведены следующие опыты: поставлена реакция метилового спирта с гексахлорэтаном. Если радикалы $CCl_3^{\cdot}$ сначала димеризуются в гексахлорэтан (световая реакция), то при повышении температуры возможно установление равновесия $C_2Cl_6 \rightleftarrows 2CCl_3^{\cdot}$, и радикалы $CCl_3^{\cdot}$ могут реагировать и по пути отрыва водорода от спирта. Но опытные данные [14] не подтверждают этого предположения. При нагревании до тех же температур (210—220°) этилового спирта с гексахлорэтаном идет реакция

$$C_2Cl_6 + C_2H_5OH \rightarrow C_2Cl_4 + HCl + CH_3CHO.$$

Таким образом, видно, что образования гексахлорэтана при термической реакции не происходит. Гексахлорэтан реагирует с потерей атома хлора

$$C_2Cl_6 \rightarrow Cl^{\cdot} + C_2Cl_5^{\cdot},$$

а пентахлорэтил-радикал теряет еще второй атом хлора или претерпевает реакцию диспропорционирования атомов хлора, аналогичную диспропорционированию водорода

$$C_2Cl_5^{\cdot} \rightarrow C_2Cl_4 + Cl^{\cdot} \text{ или } 2C_2Cl_5^{\cdot} \rightarrow C_2Cl_6 + C_2Cl_4.$$

С другой стороны, можно предположить, что радикалы $CCl_3^{\cdot}$ захватывают атом водорода и образуют в первую очередь хлороформ. Гексахлорэтан образуется за счет вторичной реакции

$$CHCl_3 + CCl_4 \rightarrow HCl + C_2Cl_6.$$

Действительно, при облучении смеси CCl_4 и хлороформа наблюдается выделение HCl и образование гексахлорэтана. Однако при очень многих фотореакциях, при которых получались CCl_3-радикалы и не было возможности отрыва водорода, всегда происходила димеризация этих радикалов до гексахлорэтана. Поэтому поставленные опыты не могут дать ответа на данный вопрос. Для этого следует изучить фото- и термореакции других хлорированных производных этана. Мы начали с исследования фотореакции пентахлорэтана (Осанова) [15]. При облучении этого вещества УФ-светом наблюдается выделение хлористого водорода и образование смеси хлорированных производных бутана. Анализируя полученные продукты реакции, удалось установить, что при облучении идут процессы хлорирования и димеризации. На первое указывает выделение гексахлорэтана и декахлорбутана, на второе — образование производных бутана. Нам этот процесс представляется следующим образом: вначале идет отрыв хлора и получается тетрахлорэтил-радикал

$$CHCl_2CCl_3 \xrightarrow{h\nu} Cl^{\cdot} + CHCl_2CCl_2^{\cdot},$$

который далее димеризуется в октахлорбутан

$$2CHCl_2CCl_2^{\cdot} \rightarrow CHCl_2CCl_2CCl_2CHCl_2.$$

Выделяющийся хлор хлорирует как исходный пентохлорэтан до гексахлорэтана, так и октахлорбутан до нонахлорбутана, которые были выделены из продуктов реакции. Следовательно, радикал $C_2Cl_4H^{\cdot}$ более устойчив, чем $C_2Cl_5^{\cdot}$, и способен к димеризации.

Конечно, для выяснения стабильности хлорированных этил-радикалов требуются дальнейшие более подробные исследования. Для выяснения механизмов реакций безусловно необходимо использовать изучение кинетики процессов, что и предполагается сделать в ближайшем будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc. J. Chem. Phys., **18**, 1660 (1950).
2. Г. А. Разуваев, А. И. Субботина. Уч. зап. Горьковского гос. ун-та, **23**, 149 (1952).
3. D. C. Hey, W. A. Waters. Chem. Rev., **21**, 169 (1937).
4. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская. Журн. физ. химии, **27**, 420 (1953).
5. С. Р. Рафиков, В. С. Кудинова. ДАН СССР, **88**, 987 (1952).
6. D. C. Hey, G. H. Williams. Disc. Far. Soc., № 14, 216 (1953).
7. E. C. Kooyman, E. Farenhorst. Trans. Far. Soc., **49**, 58 (1953); E. C. Kooyman, A. Strong. Rec. trav. chim., **72**, 329 (1953).
8. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская. ДАН СССР, **80**, 69 (1951).
9. I. P. West, L. Sohmerling. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3525 (1950).
10. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Л. Н. Гробов. Журн. общ. химии, **23**, 589 (1953).
11. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер. ДАН СССР **98**, 613 (1954).
12. Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов, Е. П. Длин, Ю. А. Ольдекоп. ЖОХ, **24**, 262 (1954).
13. Г. А. Разуваев. Уч. зап. Горьковского гос. ун-та, **15**, 81 (1949).
14. Г. А. Разуваев, Ю. А. Сорокин. Журн. общ. химии, **23**, 1519 (1953).
15. Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова. ЖОХ, **24**, 1771 (1954).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЕ В МЕХАНИЗМАХ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Одной из важнейших теоретических проблем современной химии является установление связи между химическим строением и реакционной способностью органических соединений.

Непрерывное и успешное развитие химических наук, естественно, приводит к дальнейшему расширению и углублению наших представлений о реакционной способности веществ. В связи с тем, что реакционная способность соединений проявляется в механизмах реакций, требуется систематическое выявление склонности веществ превращаться по каждому из возможных механизмов.

Как известно, реакционная способность молекул зависит от природы атомов, входящих в состав данной молекулы, их валентных состояний, порядка и характера связи между ними, пространственного их расположения, их взаимного влияния, характера распределения электронной плотности и всего того, что определяет химическое строение молекул.

Заключение о реакционной способности веществ может быть основано на изучении любой реакции и, в частности, на примере реакций полимеризации. Наиболее полное представление о реакционной способности веществ может быть достигнуто лишь при исследовании их превращений в одной и той же реакции, по всем трем механизмам — молекулярному, ионному и радикальному. Разрешение поставленного вопроса о реакционной способности химических соединений связано с необходимостью углубленного проникновения в самую природу механизмов химических реакций и выявлением роли, которую здесь играет химическое строение реагирующих веществ. Отсюда следует вывод, что проблема установления связи между химическим строением веществ и их реакционной способностью приводит к необходимости создания общей теории химических реакций.

Это положение ни в каком смысле не противоречит учению о химическом строении А. М. Бутлерова [1].

Основы, необходимые для общей теории химических реакций, уже достаточно представлены в учении Н. Н. Семенова [2] о цепных реакциях. Под цепными реакциями в самом обобщенном виде следует понимать все химические превращения, характеризующиеся тем, что частичное и полное завершение одной реакции является неизбежной причиной начала новой реакции, независимо от механизма химического превращения. Такое определение цепных реакций необходимо в связи с тем, что

этот тип реакций имеет место как при радикальных превращениях, так и (менее отчетливо) в случае ионных реакций. Между тем, те и другие являются цепными, что особенно отчетливо и ясно на избранном нами примере превращения. Реакции полимеризации, протекающие или по свободно-радикальному или по ионному механизму, обусловлены исключительно высокой химической активностью свободных радикалов или соответственно другому механизму — активностью ионов.

С точки зрения автора этой статьи, может быть еще недостаточно обоснованной, как радикальному, так и ионному механизму реакций, по крайней мере во многих случаях, предшествует стадия реакции, относящаяся к молекулярному механизму. Соответственно этой трактовке вопроса гомогенный катализ, например взаимодействие минеральных кислот и исходных непредельных соединений [3], а также соответствующее взаимодействие последних с инициаторами, на первой ступени реакции, в отдельных случаях осуществляются по молекулярному механизму.

Эти этапы, или стадии реакций, связаны с образованием молекулярных соединений, относящимся к числу наименее изученных реакций, и, к сожалению, даже иногда отвергаются как не заслуживающие внимания детали химизма реакций. Между тем этот первый акт взаимодействия, например, минеральной кислоты и простого винилового эфира, выражающийся в образовании оксониевого соединения, является решающим в проявлении реакционной способности вещества и определяющим весь ход дальнейшей реакции.

В настоящее время в достаточно отчетливой форме начинают развиваться представления о первичных актах реакций в работах Н. М. Эмануэля [4].

Дальнейшее развитие этих представлений явится важным этапом в создании единой теории химических реакций, которая не может развиваться без ясного представления о первой, или начальной стадии реакции.

Вопрос о реакционной способности соединений — главнейшая составная часть теории химического строения. В связи с этим дальнейшее развитие теории химического строения неотделимо от изучения механизмов реакции и выявления реакционной способности веществ.

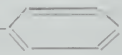
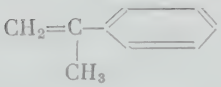
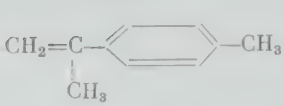
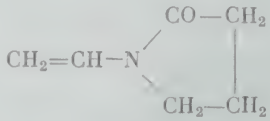
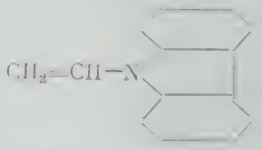
В то же время нельзя составить заключения о реакционной способности на основе лишь одного какого-либо частного вида реакций, в число которых входят и реакции полимеризации. Это может повести к серьезным ошибкам, которые уже имеются в достаточном количестве. В целях разъяснения последних и дальнейшего избежания подобных недоразумений приведем примеры, в соответствии с темой настоящей статьи, из области реакций полимеризации виниловых соединений.

К настоящему времени в мировой литературе [5, 6] установилось представление, по которому все виниловые соединения делятся на две группы: к первой группе относятся соединения, способные реагировать по ионному механизму, а ко второй — соединения, которым свойственны превращения лишь по свободно-радикальному механизму. Так как в рамки этой искусственно надуманной классификации не могут быть уложены необычайно разнообразные химические свойства молекул, то ее авторы, под напором огромного фактического материала, вынуждены были выделить и третью группу полимеризующихся соединений, реагирующих и по ионному, и по свободно-радикальному механизму (табл. 1).

В свое время нами [7] дана критическая оценка такого толкования реакционной способности молекул. Описанную в литературе способность соединений реагировать в реакциях полимеризации только по ионному

Таблица 1

Классификация полимеризующихся соединений, созданная на основе механизмов реакции полимеризации (Шильдкнехт [5])

A Только ионная полимеризация	B Как ионная, так и перекисная полимеризация	C Перекисная, или термическая, полимеризация
$CH_2{=}C(CH_3)_2$	$CH_2{=}CH{-}$ 	$CH_2{=}CH_2$
$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3)_2$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	$CH_2{=}CHHal$
	$CH_2{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$	$CH_2{=}CHal_2$
	$CH_3{-}CO{-}CH{=}CH_2$	$CH_2{=}CH{-}O{-}COR$
		$CH_2{=}CH{-}COOR$
$CH_2{=}CH{-}OR$		$CH_2{=}C(CH_3){-}COOR$
$CH_2{=}CH{-}O{-}CH_2COOCH_3$		

или радикальному механизму следует понимать условно, т. е. как более или менее предпочтительную склонность к соответствующему механизму. Еще менее состоятельной становится эта классификация непредельных соединений, если учесть, что все перечисленные вещества (табл. 1) в других реакциях легко подвергаются превращениям и по ионному, и по радикальному механизму, например в реакциях гидрогалоидирования (I), изученных Карашем [8], и в реакциях присоединения сероводорода (II) и меркаптанов [9].

$$\text{I.}\ CH_2 = CH - CH_2Br + HBr \xrightarrow{O_2} CH_2Br - CH_2 - CH_2Br.$$

$$\text{II.}\ CH_2 = CHOR + HSR \xrightarrow{O_2} RSCH_2 - CH_2 - OR.$$

Следовательно, несмотря на то, что для изучения реакционной способности веществ, так же как и для установления их химического строения, применимы все виды химических реакций (соединения, разложения и обмена), заключения о свойствах полимеризующихся соединений должны быть основаны лишь на материалах, охватывающих все указанные реакции и их механизмы. В таком плане нами и проведено исследование реакционной способности молекул виниловых соединений следующего общего строения:

1. $CH_2 = CHOAlk$:
   а) $CH_2 = CHOCH_2CH_2OH$
   б) $CH_2 = CHOCH_2 - CH_2NH_2$
   в) $CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - OAlk$
2. $CH_2 = CHOAr$
3. $CH_2 = CH - OCOR$
4. $CH_2 = CH - SR$
5. $CH_2 = CH - N\begin{matrix} CO \\ | \\ (CH_2)_n \end{matrix}$

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В наиболее отчетливой форме молекулярный механизм реакций может быть представлен на примере превращений простых виниловых соединений под влиянием минеральных кислот.

Среди многочисленных непредельных органических соединений большой интерес представляют вещества, содержащие в своем составе кислород. Переход от углеводородов к кислородсодержащим соединениям показывает, что последние обладают рядом новых свойств, которые иногда в явной форме зависят от наличия кислорода. Примерами таких соединений и служат простые виниловые эфиры, которые также являются объектом нашего исследования.

История исследования кислородсодержащих соединений показывает, что их свойства и роль кислорода давно привлекали внимание химиков и физиков, причем кислороду приписывалась не только двух-, но трех-, четырех- и даже шестивалентность (Д. И. Менделеев, Фридель, Ф. М. Флавицкий, Н. С. Курнаков, А. Е. Фаворский и др.).

В наших предыдущих работах, касающихся разнообразных превращений простых виниловых эфиров, высказано предположение (М. Ф. Шостаковский [3]), что валентность кислорода в этих соединениях тоже изменчива: в зависимости от условий кислород проявляет себя то как двух-, то как трехвалентный элемент.

Установлено, что винилалкиловые эфиры легко вступают в реакцию с соединениями, содержащими в своем составе подвижный водород, особенно под влиянием минеральных кислот и хлоридов металлов.

Накопившийся в этой области экспериментальный материал показывает, что взаимодействие винилалкиловых эфиров, например, с минеральными кислотами представляется как молекулярный механизм, сводящийся к образованию следующих комплексов:

$$CH_2 = CHOR + HX \rightarrow CH_2 = CH - \underset{\underset{HX}{\vdots}}{O} - R$$

В связи с этим важно и интересно выяснить природу «аномальной» валентности кислорода и соответственно расширить представления о реакционной способности винилалкиловых эфиров. Молекулярный механизм превращений винилалкиловых эфиров имеет место также и при взаимодействии их, например, со спиртами

$$CH_2 = CHOR + HOR \rightarrow CH_2 = CH - \underset{\underset{HOR}{\vdots}}{OR}$$

Чтобы установить истинность этого положения, нами [10, 11] предпринято выяснение природы «аномальной» валентности кислорода методом комбинационного рассеяния света на примерах простых виниловых эфиров следующего строения:

1. $CH_2 = CHOR$, где $R = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7 и др.
2. $CH_2 = CHO(CH_2)_nCH_2OH$; где $n = 1, 2, 3$.
3. $CH_2 = CHO(CH_2 \cdot CH_2)_nOCH_2CH_2OH$, где $n = 1, 2$.

Огромный интерес представляют, с одной стороны, неполные виниловые эфиры этиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля, а с другой стороны, следующие виниловые эфиры этаноламинов:

а) $CH_2 = CH - OCH_2 - CH_2NH_2$

б) $CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2N(C_2H_5)_2$

в) $CH_2 = CH - O - CH_2 - CH(C_6H_5) - NH$

Если строение винилалкиловых эфиров исключает образование водородной связи, то в случае неполных виниловых эфиров гликолей (пп. 2, 3) и виниловых эфиров этаноламинов (пп. а, в) наличие подвижных водородов гидроксильных и аминогрупп приводит к образованию межмолекулярной (I) и внутримолекулярной (II) водородной связи

$$\begin{array}{l} CH_2 = CH \\ \qquad\qquad\quad O \ldots H - O - CH_2 - CH_2 \\ \ldots HO - CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 = CH \\ \qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \end{array}$$

(I)

$$\begin{array}{l} CH_2 = CH - O - CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \vdots \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad H \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O - CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\quad O - CH_2 \\ CH_2 = CH \quad \vdots \qquad | \\ \qquad\qquad\quad H \qquad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad NH \end{array}$$

(II)

Таким образом, молекулярный механизм превращений простых виниловых эфиров указанного строения в исследованном нами случае получил вполне определенную экспериментально обоснованную интерпретацию.

Полученные результаты имеют важное значение для понимания реакционной способности всех простых виниловых эфиров и особенно отличающихся друг от друга по составу и строению. На этих примерах наиболее наглядно устанавливается связь реакционной способности молекул с их химическим строением.

Молекулярные соединения простых виниловых эфиров с минеральными кислотами или соединениями, содержащими в своем составе подвижный водород, являются в то же время примерами активированного комплекса, который обеспечивает распад на ионы

$$\text{а)}\ CH_2=CHOR + HX \rightarrow CH_2=CH-\underset{\underset{HX}{\vdots}}{O}R$$

$$\text{б)}\ CH_2=CH-\underset{\underset{HX}{\vdots}}{O}-R \rightleftarrows CH_3CHX-OR$$

$$\text{в)}\ CH_3CHXOR \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HOR + \overset{-}{Cl}$$

Таким образом, дело не в том, назовем ли мы соединения винилалкиловых эфиров и минеральных кислот оксониевыми соединениями, или активированными комплексами, или переходным состоянием, а в том, что в данном случае проявляется прежде всего молекулярный механизм реакции, предшествующий и обусловливающий начало ионных реакций простых виниловых эфиров.

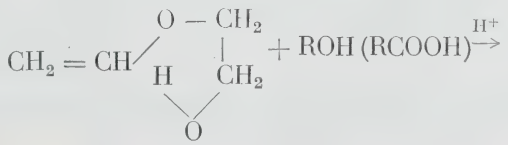
Без этой стадии реакции, без образования молекулярных соединений немыслимо начало течения ионных превращений винилалкиловых эфиров под влиянием минеральных кислот. Если же эти комплексы образовались, то также нет никаких оснований к остановке или задержке реализуемой реакции, т. е. распад комплекса на ионы в соответствующих условиях реакции неизбежен.

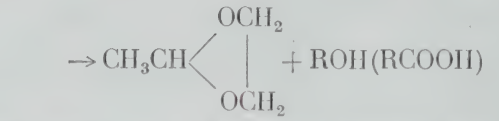
Необходимо учитывать то, что винилалкиловые эфиры резко отличаются своей химической активностью от виниловых эфиров, содержащих в своем составе функциональные группы OH^-, NH_2^- и другие, где явно выражены подвижность водорода и его склонность к образованию водородной связи.

Такое детализированное исследование реакционной способности соединений позволяет наметить дальнейшие пути в висследовании механизмов реакций и выяснении их взаимного отношения.

В настоящее время нашими исследованиями на примерах отдельных виниловых соединений установлена полная или частичная взаимная связь между молекулярным, ионным и свободно-радикальным механизмами их превращений.

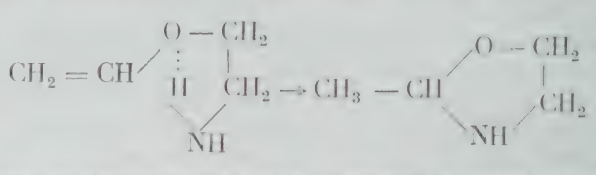
Простые виниловые эфиры, содержащие в своем составе функциональные группы (типа OH^-, NH^-_2 и т. п.), обладающие способностью к образованию межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи, резко отличаются своей химической инертностью, выявленной главным образом в ионных реакциях. Для этих соединений установлен лишь гидролиз в кислой среде. Все наши многочисленные попытки, предпринятые с целью найти условия присоединения спиртов или монокарбоновых кислот к двойной связи указанных виниловых эфиров, всегда кончались получением продуктов циклизации исходных молекул





Это поведение виниловых эфиров этаноламинов и неполных виниловых эфиров гликолей полностью подтверждает зависимость между их строением и реакционной способностью.

При взаимодействии простых виниловых эфиров с веществами, содержащими в своем составе подвижный водород, т. е. водород, способный к образованию водородной связи, прежде всего осуществляется молекулярный механизм реакции. В случае установления внутримолекулярной водородной связи неизбежно должна наступить циклизация исходного соединения



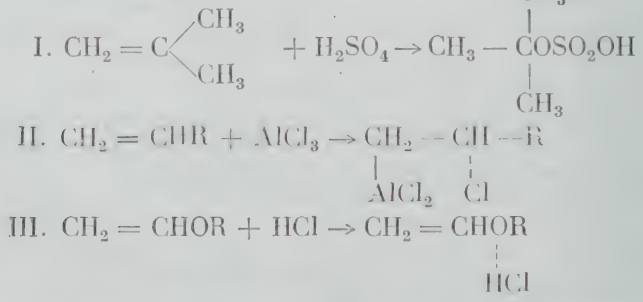
Как известно, гомеополярная связь состоит из пары электронов, образующих ковалентную связь. Однако всякое смещение электронов связи в сторону одного или другого атома поляризует связь (и тем самым снижает величину энергии активации). В пределе такой деформации, например, ковалентной связи, образуется истинно полярная, или ионная, связь, и в таких случаях реакция протекает мгновенно (моментально). Наглядным примером является водородная связь и ее роль, проявляющаяся при исследовании реакционной способности соответствующих молекул.

В тех случаях, когда водородная связь устанавливается между водородом минеральной кислоты и кислородом молекулы простого винилового эфира, наступают другие внутримолекулярные изменения возникшего молекулярного соединения, которые относятся уже к ионному механизму реакций.

ИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К числу наиболее ярких признаков ионного механизма реакций относятся следующие:

а) Образование активных промежуточных комплексов (I), (II), (III) между исходным непредельным соединением и катализатором [12—14]



б) Особый характер реагирующих веществ и катализаторов, заключающийся в их способности распадаться на ионы.

В нашем случае мы касаемся катионного катализа, который в свою очередь может быть протонным, если исходные катализаторы распадаются с образованием ионов водорода, или апротонным, когда в качестве ионных катализаторов применяются сильно полярные молекулы — поставщики ионов, например хлориды металлов:

$$FeCl_3 \rightarrow (FeCl_2^+Cl^-); \qquad SnCl_4 \rightarrow (SnCl_3^+Cl^-), \text{ и др.}$$

в) В некоторых случаях — малая зависимость скорости ионных реакций от температуры и большая ее зависимость от концентрации. Этот признак является специфическим для отдельных катализаторов. Так, например, BF_3 катализирует реакции в широком интервале температур; это — пример для тех случаев, когда наблюдаются огромные скорости ионных реакций при температурах значительно ниже 0°.

г) Существенная зависимость скорости реакции от диэлектрической постоянной среды: скорость реакции возрастает с ростом диэлектрической постоянной среды, например, при переходе от растворителя циклогексана к CH_3CH_2Cl или от четыреххлористого углерода к CH_2ClCH_2Cl.

д) Ингибиторами ионных реакций являются щелочи или кислоты, соответственно катионному или анионному катализу.

е) Наконец, к числу особенностей, отличающих ионный механизм реакций от радикального, относится и то, что ингибиторы одного механизма чаще всего не препятствуют течению реакций по другому механизму [15].

На примере превращений простых виниловых эфиров ионный механизм реакции подтверждается следующим:

Реакции присоединения по двойной связи исходных виниловых соединений катализируются кислотами и хлоридами металлов. Проведение реакции в жидкости при взаимодействии винилалкилового эфира и минеральной кислоты, например хлористого водорода, приводит прежде всего к образованию молекулярного соединения

$$CH_2 = CHOAlk + HCl \rightarrow CH_2 = CH - \underset{\underset{HCl}{|}}{O} - Alk$$

которое в дальнейшем превращается в продукт присоединения HCl по двойной связи, с образованием α-хлорэтилалкилового эфира

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{HCl}{|}}{OAlk} \rightarrow CH_3CHCl - O - Alk$$

Между этими двумя соединениями, повидимому, существует равновесие [16]

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{HOAr}{|}}{OAlk} \rightleftarrows HOAr + CH_2 = CH - OAlk,$$

которое отчасти подтверждается довольно легким распадом указанного молекулярного соединения на исходные компоненты.

В других случаях, например при температуре от 150—200°, α-хлорэтилалкиловые эфиры распадаются на галоидалкил, воду и ацетилен

$$CH_3CHClOR \rightarrow RCl + H_2O + [HC \equiv CH].$$

Но главным свойством α-галоидэтилалкиловых эфиров является их способность распадаться на ионы по схеме

$$\begin{array}{l} CH_3CH - OAlk \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; Cl \end{array} \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HOAlk + \overset{-}{Cl}.$$

Так совершается переход от оксониевых соединений к иону карбония. Мы считаем, что во всех реакциях простых виниловых эфиров, протекающих под влиянием минеральных кислот, образуется соответствующий ион карбония

$$CH_2 = CH - OAlk + H^+ \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HOAlk,$$

который играет важную роль во всех превращениях простых виниловых эфиров и в том числе и в реакциях полимеризации.

В присутствии минеральных кислот легко осуществляются следующие превращения простых виниловых эфиров:

$$\text{а)}\ CH_2 = CHOAlk + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + HOAlk$$

$$\text{б)}\ CH_2 = CH - OAlk + ROH \xrightarrow{H^+} CH_3CH\begin{matrix} \diagup OAlk \\ \diagdown OR \end{matrix}$$

$$\text{в)}\ CH_2 = CHOAlk + RCOOH \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} \diagup OAlk \\ \diagdown OCOR \end{matrix}$$

$$\text{г)}\ CH_2 = CH - OAlk + HSR \xrightarrow{H^+} CH_3 - CHSR - OAlk$$

$$\text{д)}\ CH_2 = CH - OAlk + HOSi(R)_3 \xrightarrow{H^+} CH_3CH\begin{matrix} \diagup OAlk \\ \diagdown OSi(R)_3 \end{matrix}$$

Особый интерес в серии превращений простых виниловых эфиров представляет ионная цепная полимеризация винилалкиловых эфиров.

Процессы каталитической ионной полимеризации представляют собой тоже цепные реакции и протекают, повидимому, по так называемому карбониевому механизму. Особенность последнего заключается в том, что активные центры в этом случае являются соединениями ионного типа и содержат на конце растущей цепи трехвалентный положительный углерод

$$\text{а)}\ CH_2 = CH - OAlk + H^+ \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HOAlk$$

$$\text{б)}\ CH_3\overset{+}{C}HOAlk + CH_2 = CH - OAlk \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 - \underset{\underset{OAlk}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{OAlk}{|}}{\overset{+}{C}H} \text{ и т. д.}$$

Сама природа этой реакции — цепная, ибо завершение каждого этапа реакции является началом новой реакции. То, что ионная полимеризация относится к цепным процессам, доказано, между прочим, и тем, что степень полимеризации в данном случае не зависит от времени. Время — фактор, определяющий количество образовавшегося полимера. Экспериментально это доказано тем, что через определенные промежутки времени обрывался процесс полимеризации и далее определялись степень полимеризации и количество образовавшегося полимера.

СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Радикальный механизм превращений виниловых соединений особенно тщательно и убедительно разработан С. С. Медведевым и сотрудниками [17].

Исключением являются лишь простые виниловые эфиры, остававшиеся долгое время в числе соединений, не способных реагировать по радикальному механизму [3]. Между тем не было никакого основания согласиться с такой особенностью многих соединений, в том числе и простых виниловых эфиров, заключающейся в их исключительной и единственной способности превращаться по ионному механизму. Такое положение полностью противоречило бы общим свойствам многих химических соединений.

Более систематическое исследование реакционной способности простых виниловых эфиров показало, что они могут вступать в реакции сополимеризации, протекающие по радикальному механизму, под влиянием перекиси бензоила [18—20]

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2C_6H_5COO- \qquad (1)$$

$$C_6H_5COO-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\cdot + CH_2=CHOR \rightarrow C_6H_5COO-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OR}{|}}{CH}- \qquad (2)$$

$$C_6H_5COO-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}}\cdot + CH_2=CH-OR \rightarrow C_6H_5COO-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}}-CH_2-\underset{\underset{OR}{|}}{CH}- \qquad (3)$$

Особенностью простых виниловых эфиров является их устойчивость, или инертность, к радикальному инициированию с помощью перекиси бензоила и кислорода. Однако, как это следует из уравнений (2) и (3), простые виниловые эфиры вовлекаются в радикальную сополимеризацию радикалами, образовавшимися в итоге присоединения радикала бензоила к винилхлориду и к метакриловой кислоте и ее эфирам. Отсюда можно сделать вывод, что перекись бензоила в среде виниловых эфиров (1) или в реакционной среде, содержащей последние, подвергается симметричному распаду

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2C_6H_5COO-$$

На основании того факта, что винилалкиловые эфиры не полимеризуются под влиянием кислорода, высказано предположение, что радикальный механизм превращений этих эфиров не может быть вызван такими радикалами и атомами, свободная валентность которых принадлежит кислороду. В связи с этим в качестве инициатора радикальной полимеризации был испытан 2-азо-бис-изобутиронитрил, распадающийся с образованием радикалов, свободная валентность которых принадлежит углероду

$$\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{CH_3\ CH_3}{C}}-N=N-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{CH_3\ CH_3}{C}} \rightarrow 2\ \underset{\underset{CN}{|}}{\overset{CH_3\ CH_3}{C}}- + N_2$$

Опыт показал положительную роль этого инициатора, способного вызвать радикальную полимеризацию простых виниловых эфиров

$$\begin{array}{c} CH_3\,CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ C \\ | \\ CN \end{array} - + nCH_2 = CHOR \rightarrow \begin{array}{c} CH_3\,CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ C \\ | \\ CN \end{array} - [CH_2 - \underset{\underset{OR}{|}}{CH}]_{n-1} - CH_2 - \underset{\underset{OR}{|}}{CH} -$$

Интересно обратить внимание на свойство винилового эфира моноэтаноламина. Как указывалось выше, этот эфир вследствие склонности к образованию внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи, пока не удалось превратить в соответствующий полиэфир по ионному механизму. Исследование его склонности к полимеризации под влиянием 2-азо-бис-изобутиронитрила привело к синтезу полимеров. Отсюда вытекает прямой вывод, что, в частности, и эта молекула обладает полиреакционностью. Проявление последней заключается в том, что в одних случаях реакционным центром являются, например, кислород винилалкиловых эфиров или кислород и азот виниловых эфиров этаноламинов, и в этом случае реакции протекают по ионному механизму, а в других реакциях реакционным центром является двойная связь. Проявление этого реакционного центра характерно для радикальной полимеризации простых виниловых эфиров, т. е. их оиневые свойства в данном случае остаются второстепенными.

Таким образом, вопреки существующим литературным данным, простые виниловые эфиры могут полимеризоваться не только по ионному, но и по радикальному механизмам. В ходе наших исследований установлены важнейшие признаки радикального механизма реакций, которые в общих чертах можно охарактеризовать следующим образом:

а) Свободно-радикальная полимеризация простых виниловых эфиров достигается путем применения инициаторов, способных распадаться на атомы и радикалы, свободная валентность которых принадлежит углероду.

б) Скорость реакции радикальной полимеризации винилалкиловых эфиров зависит от концентрации инициатора.

в) Радикальная полимеризация простых виниловых эфиров легко прекращается ингибиторами — антиоксидантами (гидрохинон и т. п.).

г) Ингибиторы, препятствующие катионной полимеризации простых виниловых эфиров, в соответствующих условиях реакции не оказывают прямого влияния на радикальный механизм реакций полимеризации.

д) Радикальная полимеризация простых виниловых эфиров может осуществляться и водно-эмульсионным способом, тогда как ионная полимеризация в этих условиях полностью подавляется гидролитическим распадом исходных эфиров.

При исследовании реакционной способности простых виниловых эфиров в реакциях полимеризации, осуществляющихся по радикальному механизму, остается неясным взаимодействие исходных непредельных молекул и инициатора до его распада на радикалы. Допустимо, что и в этом случае радикальному механизму реакции предшествует молекулярный механизм реакции между мономером и инициатором реакции.

В заключение необходимо указать, что первоочередной задачей современной теоретической химии является исследование механизмов химических реакций. Особое внимание должно быть обращено на первичные этапы любого механизма реакций, которые, повидимому, определяют

течение реакций. Пути к этому намечены в работах Н. М. Эмануэля. Успешное разрешение этих вопросов позволит глубже познать реакционную способность соединений и проникнуть в химическое строение молекул.

Важной стороной при исследовании механизмов реакций является установление цепного характера протекающих превращений. Такой подход к исследованию механизмов превращений способствует поднятию химии на более высокий теоретический уровень. Нет никакого сомнения, что все виды химических реакций: 1) присоединения (и полимеризации), 2) замещения или двойного разложения (и поликонденсации) и 3) разложения могут протекать как цепные превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 410—435.
2. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934.
3. М. Ф. Шостаковский. Простые виниловые эфиры. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 212.
4. Н. М. Эмануэль. Журн. физ. химии, **14**, 863 (1940); З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **87**, 241 (1952).
5. C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, Fr. Grosser. Ind. Eng. Chem., **41**, 2891 (1949).
6. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 126.
7. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Е. П. Грачева, Ф. П. Сидельковская и др. Высокомолекулярные соединения, сб. 12. М., Госхимиздат, 1952, стр. 56—58; М. Ф. Шостаковский. Простые виниловые эфиры. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 223.
8. Kharasch, Mayo. J. Am. Chem. Soc., **55**, 2468 (1933); М. Ф. Шостаковский. Журн. прикл. химии, **9**, 681 (1936).
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро. Изв. АН СССР, ОХН, 283 (1951); Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский. Изв. АН СССР, ОХН, 438 (1951); 478 (1952).
10. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпаев, А. Д. Матвеева. ДАН СССР, **89**, 501 (1953).
11. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпаев, А. Д. Матвеева. ДАН СССР, **89**, 93 (1953).
12. А. М. Бутлеров. ЖРХО, **9**, 38—76 (1877).
13. Г. Г. Густавсон. ЖРФХО, **16**, 95 (1884); Докт. диссертация. М., 1883.
14. М. Ф. Шостаковский. Журн. общ. химии, **14**, 674 (1943).
15. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, В. А. Гладышевская. Журн. прикл. химии, **25**, 102 (1952).
16. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, В. И. Беляев, А. Д. Матвеева. ДАН СССР, **94**, 261 (1954)
17. С. С. Медведев, С. Корицкая, Е. Алексеева. Журн. физ. химии, **17**, 391 (1943).
18. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, В. А. Нетерман. Журн. общ. химии, **23**, 54 (1953).
19. М. Ф. Шостаковский. Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 34.
20. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов. Изв. АН СССР, ОХН, 1045 (1953).

Б. А. ДОБГОПЛОСК, Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ,
В. А. КРОЛЬ и Л. М. РОМАНОВ

РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И РОЛЬ ПОЛЯРНОГО ФАКТОРА

Интенсивное развитие работ в области изучения реакций свободных радикалов привело за последние годы к ряду качественных и количественных заключений об особенностях протекания радикальных процессов в растворах. В частности, во многих случаях установлена связь между природой свободных радикалов и их активностью при взаимодействии с тем или иным компонентом. Наименее ясен пока вопрос о причинах изменения реакционноспособности свободных радикалов с изменением их структуры, который часто рассматривается с позиций так называемой «теории резонанса». В настоящем докладе приводятся экспериментальные данные о реакционноспособности большого числа свободных радикалов, главным образом алкильных, в реакции передачи цепи в растворе и ставится вопрос о возможности объяснения установленных различий на основе представления об изменении электронной плотности у реакционного центра свободных радикалов под влиянием различных заместителей.

Одним из наиболее удобных способов оценки относительной активности свободных радикалов является изучение их способности к отрыву атома водорода (или галогена) от одного и того же соединения по реакции

$$R^{\cdot} + LH\,(Hal) \rightarrow RH\,(Hal) + L^{\cdot} \qquad (1)$$

До некоторой степени критерием активности свободных радикалов может служить их склонность к реакции рекомбинации (2), характерной для менее реакционноспособных радикалов

$$2R^{\cdot} \rightarrow R - R. \qquad (2)$$

На основании реакций этого типа была, например, установлена весьма высокая активность таких радикалов, как метильный и фенильный, и низкая активность свободных радикалов типа бензильного и третичнобутильного [1, 2]. Из литературы известен ряд других фактов, характеризующих активность того или иного свободного радикала; однако сопоставление соответствующих данных затрудняется тем, что они получены для источников свободных радикалов различных типов и при весьма отличающихся условиях проведения эксперимента. Отсюда вытекала целесообразность проведения самостоятельного исследования в наиболее близких экспериментальных условиях на основе использования

в качестве источников свободных радикалов соединений, относящихся к одному и тому же классу. Этим требованиям отвечает настоящее исследование, в котором все изученные свободные радикалы были получены при термическом распаде триазенов общей формулы $R—N=N—NH—C_6H_5$ [1]. Основная работа по изучению активности свободных радикалов была проведена в среде изопропилбензола и циклогексена. Для некоторых свободных радикалов получены также данные об их активности в реакции передачи цепи при взаимодействии с некоторыми полимерами.

РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛЕ И В ЦИКЛОГЕКСЕНЕ

В настоящей работе была изучена активность метильного, этильного, пропильного, изопропильного, бутильного, втор. бутильного, трет. бутильного, аллильного, кротильного, бензильного, бифенильного и диметилцианометильного свободных радикалов. Первые десять свободных радикалов были получены при распаде триазенов указанной выше структуры; для получения бифенильного радикала был использован дибифенилтриазен.

Распад проводился при концентрации 1,2 — 1,3 мол. % триазена (к растворителю) и в температурных условиях, обеспечивающих близкие значения скорости разложения различных триазенов, т. е. близкие значения концентраций свободных радикалов. Полное отсутствие жирных аминов в продуктах распада всех жирноароматических триазенов указывает, что из двух возможных соединений

$$\underset{(I)}{R-N=N-NH-C_6H_5} \quad \text{и} \quad \underset{(II)}{R-NH-N=N-C_6H_5}\cdot$$

существует, по крайней мере в момент распада, только соединение (I). В соответствии с этим термический распад триазенов в растворе, сопровождающийся количественным выделением азота, может быть выражен уравнением

$$R-N=N-NH-C_6H_5 \rightarrow R\cdot + N_2 + NH-C_6H_5\cdot \qquad (4)$$

В табл. 1 приведены данные о глубине протекания основных реакций (1) и (2), характеризующих активность свободных радикалов.

К числу наиболее активных радикалов относятся метильный, этильный и бифенильный. Малой активностью обладают изопропильный, н. и втор. бутильные радикалы. Особенно низкая активность отмечена для трет. бутильного, аллильного, кротильного и бензильного свободных радикалов, которые практически не способны к взаимодействию с изопропилбензолом. Повышенный выход продукта $R-R$ для диметилцианометильных радикалов связан с тем, что при распаде динитрила азоизомасляной кислоты образуются радикалы только одного типа (реакция 3), вследствие чего исключается ряд реакций, протекающих при распаде триазенов. Аналогичное исследование активности для некоторых свободных радикалов было проведено в растворе циклогексена (табл. 2).

---

[1] Исключение составляет только диметилцианометильный радикал, образующийся при распаде динитрила азоизомасляной кислоты по уравнению

$$(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}-N=N-\underset{\underset{CN}{|}}{C}(CH_3)_2 \rightarrow N_2 + 2(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}\cdot$$

Таблица 1

Основные продукты превращения свободных радикалов в изопропилбензоле

№ п/п.	Исходное соединение		R·	t, °C	Выход, % от теории	
	Наименование	Формула			RH	R—R
1	Метилфенилтриазен	$CH_3—N=N—NH—C_6H_5$	$CH_3·$	120	56	0
2	Этилфенилтриазен	$C_2H_5—N=N—NH—C_6H_5$	$C_2H_5·$	120	30	0
3	н. Пропилфенилтриазен	$C_3H_7—N=N—NH—C_6H_5$	$C_3H_7·$	120	20	0
4	Изопропилфенилтриазен	$(CH_3)_2CH—N=N—NH—C_6H_5$	$(CH_3)_2CH·$	120	8	0
5	н. Бутилфенилтриазен	$C_4H_9—N=N—NH—C_6H_5$	$C_4H_9·$	120	10	12
6	втор. Бутилфенилтриазен	$CH_3 \diagdown CH—N=N—NH—C_6H_5$ / $C_2H_5 \diagup$	$CH_3 \diagdown CH·$ / $C_2H_5 \diagup$	110	6	—
7	трет. Бутилфенилтриазен	$(CH_3)_3C—N=N—NH—C_6H_5$	$(CH_3)_3C·$	110	0	—
8	Аллилфенилтриазен	$CH_2=CH—CH_2—N=N—NH—C_6H_5$	$CH_2=CH—CH_2·$	120	0,3	13
9	Кротилфенилтриазен	$CH_3·CH=CH—CH_2—N=N—NHC_6H_5$	$CH_3—CH=CH—CH_2·$	120	0	—
10	Бензилфенилтриазен	$C_6H_5·CH_2—N=N—NH—C_6H_5$	$C_6H_5—CH_2·$	120	0	25
11	Дибифенилтриазен	$C_6H_5C_6H_4—N=N—NH—C_6H_4C_6H_5$	$C_6H_5—C_6H_4·$	140	46	5
12	Динитрил азоизомасляной кислоты	$(CH_3)_2C(CN)—N=N—C(CN)(CH_3)_2$	$(CH_3)_2—C(CN)·$	80	10	82
	То же	То же	То же	120	13	—

Примечание. Триазены, помеченные номерами 3—9 и 11, в литературе не описаны.

Как следует из приведенных данных, реакция (1) протекает в циклогексене с большей легкостью, чем в изопропилбензоле. Это обусловлено большей подвижностью H-атомов, находящихся в α-положении к двойной связи, более благоприятными стерическими условиями, а также наличием большего, чем в изопропилбензоле, числа «уязвимых мест».

В ряде случаев было проведено более полное изучение состава реакционных смесей, что позволило придти к некоторым дополнительным заключениям об особенностях протекания реакций соответствующих свободных радикалов. Данные о выходах остальных продуктов (помимо RH и R — R) приведены в табл. 3.

Прежде всего следует отметить постоянное присутствие в реакционных смесях продуктов рекомбинации радикалов растворителя, образующихся по реакции

$$2L· \rightarrow L — L. \qquad (2a)$$

Таблица 2

Основные продукты превращения свободных радикалов в циклогексене

R·	t, °C	Выход, % от теории		R·	t, °C	Выход, % от теории	
		RH	R—R			RH	R—R
CH_3·	120	61	0	$(CH_3)_2C(CN)$·	80	16	65
C_2H_5·	120	45	0				
н-C_3H_7·	120	29	—	$CH_2{=}CH{-}CH_2$·	120	2	—
н-C_4H_9·	120	5	—	$C_6H_5CH_2$·	120	0	20

Таблица 3

Состав реакционных смесей, образующихся при распаде триазенов в растворе (L·—радикалы растворителя: кумил и циклогексенил)

Радикал основной R·	Радикал, сопутствующий A·	Растворитель	t, °C	Выход продуктов, % от теории		
				AH	AR	L—L
CH_3·	C_6H_5NH·	Изопропилбензол	120	36	26	17
н-C_4H_9·	C_6H_5NH·		120	34	29	8
$CH_2{=}CH{-}CH_2$·	C_6H_5NH·		120	39	34	3
$C_6H_5CH_2$·	C_6H_5NH·		120	28	29	3
$C_6H_5{-}C_6H_4$·	$C_6H_5{-}C_6H_4NH$·		140	65	—	9
$(CH_3)_2C{-}CN$	—		80	—	—	8
CH_3·	C_6H_5NH·	Циклогексен	120	52	17	51
$C_6H_5{-}CH_2$·	C_6H_5NH·		120	41	34	24

Так, в опытах, проводившихся в растворе изопропилбензола, во всех случаях обнаружен 2,3-дифенил-2,3-диметилбутан (дикумил). В случае циклогексена был выделен дициклогексенил, а также терциклогексенил (L — L — L), являющийся продуктом последующих актов передачи цепи. Образование подобных соединений подтверждает радикальный характер процессов, протекающих в ходе распада триазенов. Наличие значительного количества анилина (или, в случае дибифенилтриазена, дифениламина) может быть лишь отчасти приписано реакции

$$C_6H_5NH\cdot + LH \rightarrow C_6H_5NH_2 + L\cdot, \qquad (5)$$

так как нет оснований полагать, что активность анильного радикала столь высока. Это вытекает из неспособности анильного радикала к осуществлению актов вулканизации. Указанием на то, что реакция (7) (см. ниже) все же протекает, является образование продуктов L — L при

распаде аллил- и бензилфенилтриазенов, т. е. в тех случаях, когда отрыв водородного атома от растворителя углеводородными радикалами практически отсутствует.

Отрыв H-атома от молекулы циклогексена протекает более интенсивно по сравнению с изопропилбензолом, что приводит к образованию большего количества радикалов растворителя. Последнее подтверждается рядом фактов: увеличением выхода продукта L — L; появлением в отдельных случаях заметных количеств продуктов рекомбинации свободных радикалов по реакциям

$$R\cdot + L\cdot \rightarrow R - L \qquad (6)$$

$$A\cdot + L\cdot \rightarrow A - L \qquad (7)$$

(бензилциклогексенил — 6% от теории, нитрил циклогексенилизомасляной кислоты—12%, циклогексениланилин — 6%); образованием продуктов последующих актов передачи цепи (L — L — L). Вместе с тем при исследовании продуктов распада триазенов в циклогексене ни в одном случае не удалось выделить продуктов присоединения свободных радикалов к двойной связи.

Реакция диспропорционирования, отмеченная для этильных, н. и изопропильных и н. втор. и трет. бутильных свободных радикалов, протекает в условиях проведенных опытов в незначительной степени (в большинстве случаев 1—2%). В связи с тем, что при диспропорционировании свободных радикалов образуются одновременно предельные и непредельные углеводороды, например:

$$2C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6, \qquad (8)$$

в данные о выходах продуктов RH (табл. 1 и 2) внесены соответствующие поправки.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С ПОЛИМЕРАМИ

Для изучения относительной активности свободных радикалов в реакции передачи цепи при взаимодействии с полимерами было использовано два метода: а) исследование газообразных продуктов, образующихся при распаде метил-, этил-, пропил-, бутил- и аллилфенилтриазенов в бензольных растворах каучуков, и б) оценка вулканизующего действия различных соединений при их распаде в массе каучука.

Первый метод позволил получить данные о выходе продуктов RH, т. е. метана, этана, пропана, бутана и пропилена, при реакциях между соответствующими свободными радикалами и молекулами полимера (табл. 4). Поскольку при распаде некоторых триазенов в растворе бензола образуются заметные количества углеводородов, для всех исходных соединений приводятся также результаты, полученные при распаде в тех же условиях, но в отсутствие полимеров.

Изменение активности в ряду изученных свободных радикалов полностью совпадает с данными, приведенными для изопропилбензола и циклогексена.

Вулканизующее действие свободных радикалов также является выражением их активности по отношению к полимеру, поскольку первичные акты, приводящие к вулканизации, связаны с реакцией типа (9) или (10) между радикалом и полимером.

$$\sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim + R\cdot \begin{cases} \nearrow \sim \dot{C}H_2-CH=CH-CH_2\sim + RH & (9) \\ \searrow \sim CH_2-CHR-\dot{C}H-CH_2\sim & (10) \end{cases}$$

Малая активность свободного радикала в указанных реакциях может иметь своим следствием неспособность данного радикала к осуществлению акта вулканизации. Это заключение подтверждается полученными нами экспериментальными данными (табл. 5). Вулканизующее действие устанавливалось по образованию гельфракции при нагревании натурального каучука с различными источниками свободных радикалов при 120°

Таблица 4

Глубина протекания реакции передачи цепи при взаимодействии свободных радикалов с полимерами при 120° (концентрация полимеров 4%; концентрация триазенов 0,007 моля на 100 мл бензола)

R·	Выход RH, % от теории		
	в бензоле	в растворе натурального каучука	в растворе полибутадиена
$CH_3\cdot$	12	27	19
$C_2H_5\cdot$	8	18	10
н-$C_3H_7\cdot$	6	15	9
н-$C_4H_9\cdot$	0	5	5
$CH_2=CH-CH_2\cdot$	0	0,3	0,5

Таблица 5

Вулканизующее действие различных соединений на натуральный каучук

Исходное соединение	Время нагревания, мин.	Выход гельфракции, %	Исходное соединение	Время нагревания, мин.	Выход гельфракции, %
Дибифенилтриазен	20 60	76 90	Перекись бензоила	2 5	11 60
Диазоаминобензол	30 60	65 84	Бензилфенилтриазен . . .	300	0
Метилфенилтриазен	120 240	13 44	Аллилфенилтриазен . . .	300	0
Гидроперекись изопропилбензола	60 120	18 28	Бутилфенилтриазен	300	0

в течение определенного времени. Наряду с триазенами были получены данные для перекиси бензоила и гидроперекиси изопропилбензола. Исходные соединения во всех опытах брались в количестве, эквивалентном 5 вес. % перекиси бензоила на каучук.

Несмотря на качественный характер приведенных в табл. 5 данных, они позволяют резко разграничить свободные радикалы по их способности к взаимодействию с полимерами. Менее активные свободные радикалы, практически не взаимодействующие с модельными соединениями (бензил и аллил), не вызывают вулканизации каучука. Даже бутильный свободный радикал, способный в некоторой степени к реакции отрыва H-атома (табл. 1, 2, 4), не оказывает заметного вулканизующего действия. Последнее отмечено только для высокоактивных радикалов. Повидимому, образование заметных количеств нерастворимых форм полимера возможно только при значительной интенсивности протекания реакции передачи цепи. Следует указать, что отсутствие эффекта вулканизации при распаде в массе каучука таких соединений, как аллил- и бензилфенилтриазены, свидетельствует также о низкой активности анильного радикала, образующегося при распаде триазенов одновременно с аллильными и бензильными свободными радикалами.

Помимо рассмотренных типов реакции передачи цепи (1), (10), акт передачи может протекать путем разрыва непрочных связей, в частности связи —C—C—, когда последняя в известной степени ослаблена. В условиях взаимодействия свободного радикала с полимером такая реакция должна привести к деструкции полимерной цепи. Подобное явление наблюдалось нами при взаимодействии активных радикалов с полиизобутиленом. Было обнаружено, что распад метилфенилтриазена в бензольном растворе полиизобутилена при 120° в отсутствие кислорода приводит к резкому падению вязкости, что в отсутствие триазена не отмечается. Аналогичный эффект, но в несколько меньшей степени, оказывают этильный и н. пропильный свободные радикалы. Повидимому, этот факт является следствием реакции

$$\sim CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\sim + CH_3\cdot \rightarrow \sim CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\cdot + CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\sim \qquad (11)$$

Возможность протекания подобной реакции подтверждается результатами, полученными нами при изучении газообразных продуктов распада метилфенилтриазена в диаллиле. Установлено, что наряду с основным продуктом реакции — метаном — образуется в небольших количествах бутилен (в соотношении 20 : 1). Наличие бутилена в числе продуктов распада может быть объяснено только реакцией

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2+CH_3\cdot \rightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_3+ \\ +CH_2=CH-CH_2^{\cdot}. \qquad (12)$$

Энергетическая выгодность реакций (11) и (12) определяется тем, что в обоих случаях передача цепи приводит к образованию свободных радикалов, значительно уступающих по своей активности исходному радикалу.

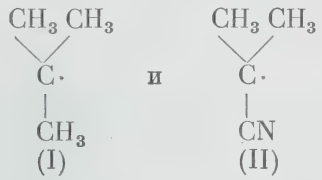
Сопоставляя результаты, полученные при изучении реакций свободных радикалов в различных средах, приходим к заключению, что характер поведения свободных радикалов как в модельных системах, так и при взаимодействии с полимерами в общих чертах сохраняется.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ИХ СТРОЕНИЕМ

Результаты, приведенные выше, позволяют расположить изученные свободные радикалы в следующий ряд в порядке убывания их относительной активности:

$$CH_3\cdot > C_6H_5-C_6H_4\cdot > C_2H_5\cdot > \text{н-}C_3H_7\cdot > \text{н-}C_4H_9\cdot > (CH_3)_2\dot{C}-CN >$$
$$\text{изо-}C_3H_7\cdot > \text{втор. }C_4H_9\cdot > CH_2=CH-CH_2\cdot > CH_2-CH=CH-CH_2\cdot,$$
$$C_6H_5CH_2\cdot,\quad (CH_3)_3C\cdot.$$

Из этих данных следует, что активность свободных алифатических радикалов убывает с увеличением длины углеводородной цепи и с переходом от первичных радикалов ко вторичным и третичным. Для объяснения этого факта, в особенности применительно ко вторичным и третичным свободным радикалам, можно было бы прибегнуть к стерическим соображениям. Последние, бесспорно, должны учитываться, и можно себе представить, что в определенных случаях им может принадлежать заметная роль. Однако, если сопоставить поведение свободных радикалов



невозможность ограничиться соображениями только этого порядка становится очевидной. Причина полного отсутствия активности трет. бутильного свободного радикала в реакции передачи цепи может быть, на первый взгляд, действительно объяснена тем, что заместители оказывают сильный экранирующий эффект, затрудняя тем самым возможность взаимодействия этого радикала с другими молекулами. Тем не менее совершенно аналогичный по своей пространственной структуре диметилцианометильный радикал (II) обладает ясно выраженной способностью к взаимодействию с растворителем[1]. Отсюда следует, что для объяснения рассматриваемого явления требуется привлечь другие соображения. К числу последних может относиться представление о полярном факторе. Возможность поляризации свободных радикалов, т. е. некоторой смещенности электронов в свободных радикалах, находит свое отражение в отдельных работах [3—5]. Вместе с тем, насколько нам известно, соображения о полярности свободных радикалов, во всяком случае применительно к алкильным радикалам, не привлекались для объяснения различий в их относительной активности. Переходя к рассмотрению этого вопроса, укажем, что понятиями «полярность», или «поляризованность», свободных радикалов мы обозначаем изменение электронной плотности у реакционного центра свободного радикала, независимо от того, приводит ли это изменение к образованию дипольного момента. Если применить существующие данные об индуктивном влиянии алкильных групп к свободным алкильным радикалам, то мы должны прийти к следующему заключению. Очевидно, только в случае метильного свободного

[1] Факт образования нитрила изомасляной кислоты за счет реакции передачи цепи (1), а не путем диспропорционирования двух радикалов (8) является в данном случае доказанным.

радикала можно говорить о практическом отсутствии поляризации. Все последующие члены гомологического ряда окажутся в некоторой степени поляризованными по типу

$$\overset{(+)}{\mathrm{Alk}} - \overset{(-)}{\mathrm{CH_2}}\,.$$

Знаки (—) и (+) здесь и при дальнейшем изложении выражают, соответственно, некоторое увеличение или уменьшение электронной плотности. При этом естественно, что степень поляризации должна увеличиваться в ряду

$$\mathrm{C_2H_5} < \text{н-}\mathrm{C_3H_7} < \text{н-}\mathrm{C_4H_9}\,.$$

Изменение электронной структуры свободного радикала, являющееся следствием индуктивного положительного влияния алкильных групп, можно рассматривать как своеобразное уменьшение «степени неспаренности» неподеленного электрона свободного радикала. Это должно повлечь за собой уменьшение химической активности свободного радикала, что и наблюдается в действительности. Следует указать, что знак индуктивного влияния заместителя не должен при этом играть роли потому, что как увеличение, так и уменьшение электронной плотности у реакционного центра свободного радикала (если принять за «нормальную» электронную плотность таковую для свободного метильного радикала) приведет к ослаблению его реакционноспособности. Знак заряда может оказать влияние при взаимодействии свободных радикалов друг с другом или с полярным компонентом. Влияние направления индуктивного эффекта замещающих групп в такой реакции, как отрыв Н-атома свободным радикалом от углеводорода, может сказаться в тех случаях, когда суммарный эффект определяется действием нескольких заместителей. К числу подобных случаев относится пример, упомянутый выше. Весьма вероятно, что существенное различие в активности трет. бутильного и диметилцианометильного свободных радикалов связано именно с различием в степени их поляризованности. Имеется в виду, что одинаковое направление влияния всех заместителей в трет. бутильном радикале вызывает более значительное изменение электронной плотности, чем это имеет место для диметилцианометильного радикала, в котором положительное действие двух метильных групп ослаблено отрицательным действием нитрильной группы. Следствием же меньшей поляризованности свободного радикала, как это следует из точки зрения, изложенной выше, должно быть увеличение его активности в реакции разрыва связи С — Н. Аналогичные выводы следуют из сопоставления активности других свободных радикалов. Меньшая активность вторичных радикалов по сравнению с первичными может быть объяснена увеличением индуктивного эффекта, оказываемого заместителями при переходе, например, от

$\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}CH_2^{\cdot}}$ к $\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{CH}^{\cdot}$ и в ряде других случаев.

Рассмотренные факты касались положительного влияния групп, т. е. такой поляризации, при которой реакционный центр свободного радикала теряет свою активность вследствие увеличения электронной плотности. Понижение активности свободного радикала наблюдается и при противоположном влиянии заместителя, приводящего к оттягиванию элек

трона от реакционного центра. Смещение такого характера, привлекаемое для объяснения пониженной активности радикала ·NO, Н. Н. Семенов [6] называет «втянутостью» электрона. Подобное влияние, т. е. влияние типа

$$\overset{(-)}{R}-\overset{(+)}{CH_2}$$

наблюдается для свободных радикалов, содержащих атомы или группы атомов, оказывающих отрицательное индуктивное действие. Это положение может быть проиллюстрировано примером весьма малой реакционноспособности свободного радикала CCl_3 [7]. Более типичны случаи ослабления свободных радикалов за счет «втягивания» электрона в сопряженных системах. К числу последних прежде всего относятся радикалы аллильного типа, в которых смещающее влияние двойной связи на сопряженный с ней неспаренный электрон влечет за собой резкое падение активности свободного радикала. Те же соображения вполне применимы к объяснению причин низкой активности бензильного свободного радикала. В согласии с высказанной точкой зрения о влиянии полярного фактора на реакционноспособность свободных радикалов находится также высокая активность таких радикалов, как фенил и атом водорода, для которых поляризация, подобно метильному радикалу, практически отсутствует.

В случае справедливости представления о некоторой поляризованности большей части свободных радикалов характер их взаимодействия между собой должен в заметной степени определяться полярным фактором. Повидимому, при наличии в системе радикалов, обладающих различными «знаками заряда», взаимодействие должно протекать преимущественно в сторону образования смешанного продукта рекомбинации. В пользу этого предположения говорит следующий факт. Известно, что гексафенилэтан и тетраанизилгидразин диссоциируют в растворе на свободные радикалы. Вместе с тем при одновременном присутствии этих веществ в растворе образуется смешанный продукт рекомбинации

$$(C_6H_5)_3C-N(C_6H_4OCH_3)_2,$$

который не проявляет способности диссоциировать [8]. Это находится в хорошем согласии с тем, что фенильные и анизильные группы обладают противоположным по знаку влиянием, что приводит к соответствующему различию в поляризации взаимодействующих радикалов

$$(\overset{(-)}{C_6H_5})_3\ \overset{(+)}{C}\cdot\quad\cdot\overset{(-)}{N}(\overset{(+)}{C_6H_4}OCH_3)_2.$$

Склонности радикалов такого типа к взаимодействию должна отвечать гораздо бо́льшая устойчивость продукта их реакции по сравнению с исходными соединениями.

Можно полагать, что избирательность ряда реакций, протекающих с участием свободных радикалов, определяется некоторой поляризованностью последних.

Высказанные в настоящей работе соображения могут быть использованы для целесообразного выбора дальнейших путей исследования связи между реакционноспособностью свободных радикалов и их строением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Разуваев, М. М. Котон. Журн. общ. химии, **1**, 864, 1931; **5**, 361 (1935).
2. M S. Kharash, Kane, H. C. Brown. J. Am. Chem. Soc., **64**, 329, 1621 (1942).
3. E. Hückel. Z. Elektrochem., **43**, 752, 827 (1937).
4. J. Weiss. Trans. Far. Soc., **36**, 856 (1940).
5. J. H. Merz, W. A. Waters. J. Chem. Soc., 2427 (1949).
6. Н. Н. Семенов. Усп. химии, **20**, 682 (1951).
7. Г. А. Разуваев, Василейская. Усп. химии, 22, 37 (1953).
8. У. Уотерс. Химия свободных радикалов. ГИИЛ, 1948, стр. 70.

З. А. РОГОВИН, А. А. КОНКИН и Ю. А. РЫМАШЕВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА И ПОЛОЖЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ЗВЕНЕ НА УСТОЙЧИВОСТЬ АЦЕТАЛЬНОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ ДИ- И ПОЛИСАХАРИДА[1]

Выяснение влияния различных факторов на устойчивость ацетальной связи, соединяющей отдельные элементарные звенья в макромолекуле целлюлозы и других полисахаридов, к действию различных реагентов, в частности кислот и щелочей, является одной из важнейших проблем современной химии целлюлозы. Систематическое исследование этого вопроса представляет не только большой теоретический интерес для выяснения основных закономерностей, определяющих устойчивость ацетальной связи в ди- и полисахаридах, но имеет большое практическое значение для более правильного обоснования условий проведения технологических операций в различных отраслях промышленности, в которых на отдельных стадиях технологического процесса имеет место действие кислот или щелочей на препараты целлюлозы.

Несмотря на большое научное и практическое значение этой проблемы, систематических исследований в этой области до последнего времени не проводилось. Имеющиеся в литературе многочисленные разрозненные данные по выявлению влияния отдельных факторов на устойчивость глюкозидов различных моноз к действию кислот представляют в ряде случаев существенный интерес, но не дают возможности достаточно обоснованно и глубоко установить основные закономерности, определяющие устойчивость ацетальной связи в ди- и полисахаридах к различным воздействиям. В течение последних лет мы проводили систематическое изучение этой проблемы, используя в качестве объектов исследования глюкозиды, ди- и полисахариды различного строения. Предварительные данные, полученные нами до настоящего времени при изучении этого большого и сложного вопроса, приводятся в этом докладе.

Как было установлено в результате проведенных нами исследований и систематизации литературного материала, устойчивость ацетальной связи в молекулах ди- и полисахаридов к действию кислот и щелочей может изменяться в десятки и сотни раз при сравнительно незначительном изменении химического строения элементарного звена. Основными факторами, влияющими на изменение устойчивости ацетальной связи, являются:

а) форма связи между элементарными звеньями (α- и β-формы связи);

б) тип связи между звеньями (1—4, 1—2, 1—3, 1—6);

---

[1] 54-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров».

в) число звеньев в цикле элементарного звена макромолекулы мономера (пирановый или фурановый цикл);

г) наличие или отсутствие первичных спиртовых групп в пирановом цикле молекулы мономера (гексозаны или пентозаны);

д) характер функциональных групп в молекуле мономера и место их положения (наличие карбоксильной группы в положениях 1, 2 и 3 и 6 или альдегидных групп в положениях 1, 2 и 3);

е) положение спиртовых групп в молекуле мономера;

ж) интенсивность межмолекулярного взаимодействия.

Значительное изменение устойчивости ацетальной связи при введении новых функциональных групп в элементарное звено макромолекулы, изменении типа или формы связи, взаимного положения функциональных (спиртовых) групп в молекуле мономера или интенсивности межмолекулярного взаимодействия (в частности, числа водородных связей между макромолекулами) является наглядной иллюстрацией и подтверждением на примере глюкозидов, ди- и полисахаридов одного из основных положений органической химии «о взаимном влиянии атомов, непосредственно между собою не соединенных», сформулированного и экспериментально обоснованного А. М. Бутлеровым и В. В. Марковниковым.

Необходимо отметить, что на устойчивость ацетальной связи в исследованных нами соединениях влияет не только характер функциональной группы, введенной в элементарное звено макромолекулы, но и место ее положения в элементарном звене. Как будет показано ниже, введение функциональной группы в различное положение элементарного звена (например, в положения 6 или 2 и 3) оказывает различное влияние на устойчивость ацетальной связи к действию тех или иных реагентов. Очень существенно, что в ряде случаев введение функциональных групп в макромолекулу оказывает различное влияние на устойчивость ацетальной связи к действию кислот и щелочей. Так, например, введение в элементарное звено молекулы дисахарида карбоксильной группы в положении 1 не изменяет устойчивости ацетальной связи к действию кислот, но одновременно резко повышает устойчивость этой связи к действию щелочей. Аналогичный эффект имеет место при введении карбоксильной группы в элементарное звено в положениях 2 и 3. Изменение конфигурации гидроксильной группы в элементарном звене молекулы глюкозида в положениях 2 или 4 обусловливает заметное изменение устойчивости ацетальной связи к действию кислоты, но не изменяет ее устойчивости к действию щелочи.

Эти данные, а также полученные нами аналогичные результаты отчетливо иллюстрируют многообразие факторов, влияющих (в ряде случаев в противоположном направлении) на устойчивость ацетальной связи в молекулах глюкозидов, ди- и полисахаридов к различным воздействиям, и необходимость рассмотрения этих вопросов во всей их сложности и противоречивости.

Непосредственные экспериментальные исследования влияния характера и места положения функциональной группы в элементарном звене макромолекулы полисахарида на устойчивость ацетальной связи к действию кислот и щелочей затрудняются тем, что различные полисахариды значительно отличаются между собой не только по химическому составу, но и по структуре и интенсивности межмолекулярного взаимодействия. При проведении процесса гидролиза полисахаридов в гетерогенной среде на скорость процесса влияют не только химический состав и строение макромолекулы, но и структура препарата, которая в ряде случаев оказывает основное влияние на суммарную скорость процесса гидролиза.

Поэтому результаты, получаемые при проведении процесса гидролиза только в гетерогенной среде, не дают возможности сделать достаточно обоснованных выводов о влиянии характера и положения функциональных групп в элементарном звене на устойчивость ацетальной связи к действию кислот. Для получения однозначных результатов необходимо проводить процесс гидролиза одного и того же полисахарида как в гетерогенной, так и в гомогенной среде, в которой влияние различной структуры полисахарида на скорость гидролиза отпадает. Для устранения влияния различной формы молекулы полисахаридов целесообразно параллельно исследовать устойчивость ацетальной связи в молекуле глюкозида или дисахарида, которые являются моделью соответствующего полисахарида. Исходя из указанных соображений, мы при изучении устойчивости ацетальной связи к действию кислот проводили исследование скорости гидролиза полисахарида в гетерогенной и гомогенной средах и одновременно определяли скорость распада той же связи под действием кислот в гомогенной среде в молекуле соответствующего глюкозида или дисахарида.

Дополнительные затруднения возникают при исследовании устойчивости ацетальной связи (т. е. при определении скорости ее распада) в молекуле ди- и полисахарида к действию щелочей. При разрыве ацетальной связи в молекуле глюкозида, ди- или полисахарида в кислой среде на конце молекулы появляется характерная функциональная группа (альдегидная группа в скрытой форме), которая может быть количественно определена различными методами. При разрыве ацетальной связи в щелочной среде из-за происходящих побочных процессов изомеризации и внутримолекулярных перегруппировок на конце молекулы не образуется определенной функциональной группы. Поэтому непосредственное определение числа разорванных ацетальных связей по количеству образовавшихся на конце молекулы альдегидных групп в щелочной среде не представляется возможным. Для устранения этого затруднения нами был разработан косвенный метод определения числа ацетальных связей, разрывающихся при проведении гидролиза исследованных нами соединений в щелочной среде [1]. Только при использовании этого метода появилась возможность количественного определения скорости распада ацетальной связи в глюкозидах и дисахаридах различного состава в щелочной среде и тем самым впервые удалось подойти к оценке влияния различных факторов на устойчивость этой связи в щелочной среде. Необходимо отметить, что этот метод может быть пока применен только для исследования скорости распада ацетальных связей в молекуле глюкозидов и дисахаридов, но не полисахаридов.

Используя указанные выше методы исследования, нами было проведено изучение влияния характера и положения некоторых функциональных групп в элементарном звене на устойчивость ацетальной связи в молекулах глюкозидов, ди- и полисахаридов к действию кислот и щелочей. Проведенное исследование не может считаться законченным. Отсутствие препаративных методов избирательного введения отдельных функциональных групп в молекулу углевода и особенно в определенное положение в элементарное звено не дает возможности получить исчерпывающих данных о взаимном влиянии атомов в молекулах исследуемого нами класса соединений на устойчивость ацетальной связи к указанным воздействиям. Так, например, до настоящего времени не существует методов введения альдегидной группы в элементарное звено молекулы гексозанов в положение 6 (избирательное окисление первичной спиртовой группы до альдегидной), не разработаны методы избирательного окисления вторичных спиртовых групп до кетогрупп, хотя влияние этих групп

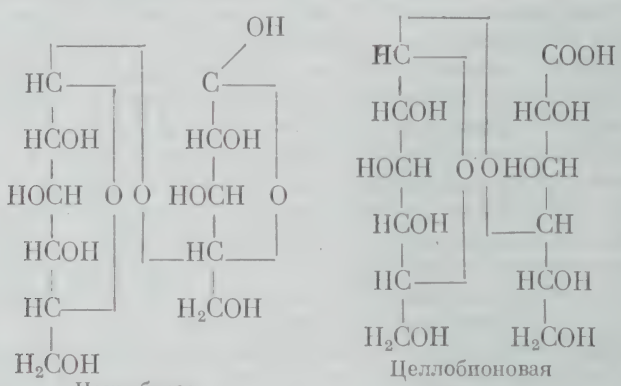
на изменение устойчивости ацетальной связи на основании ряда косвенных данных должно являться очень значительным. Разработка указанных методов избирательного окисления спиртовых групп имеет важнейшее значение для дальнейшей разработки поставленной нами проблемы.

ВЛИЯНИЕ НАЛИЧИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ЗВЕНЕ МОЛЕКУЛЫ ДИ- И ПОЛИСАХАРИДА НА УСТОЙЧИВОСТЬ АЦЕТАЛЬНОЙ СВЯЗИ

При исследовании этого вопроса необходимо раздельно изучить влияние наличия карбоксильных групп в элементарном звене в положении 1, 6, а также в положениях 2 и 3.

Влияние наличия карбоксильных групп в положении 1

Для исследования этого вопроса нами было проведено сравнительное изучение скорости гидролиза в кислой и щелочной средах двух дисахаридов — целлобиозы и целлобионовой кислоты



Целлобиоза Целлобионовая кислота

Эти дисахариды отличаются только по характеру функциональной группы у первого углеродного атома первого элементарного звена (наличие альдегидной группы в молекуле целлобиозы и карбоксильной группы в молекуле целлобионовой кислоты). Полученные данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сравнительная скорость окислительного распада целлобиозы и целлобионовой кислоты в щелочной среде

Дисахарид	Количество разорванных ацетальных связей (% от общего числа связей) в течение		
	0,1 часа	64 час.	128 час
Целлобиоза	100	100	100
Целлобионовая кислота	0	13,5	10,6

Примечание. Окисление дисахарида проводилось пропусканием кислорода воздуха при 75° через раствор дисахарида в 16%-ном растворе NaOH.

Таблица 2

Сравнительная скорость гидролиза целлобиозы и целлобионовой кислоты в кислой среде (н-H_2SO_4)

Дисахарид	Температура гидролиза, °C			
	85°		75°	
	Время полураспада, часы	$k \cdot 10^3$, час$^{-1}$	Время полураспада, часы	$k \cdot 10^3$, час$^{-1}$
Целлобиоза	4,5	125	12,0	41,9
Целлобионовая кислота	5,0	119	12,0	40,4

Как видно из данных табл. 1, замена альдегидной группы в молекуле дисахарида в положении 1 на карбоксильную группу в сотни раз повышает устойчивость ацетальной связи к действию щелочей. Это представляет не только научный интерес, но имеет практическое значение для повышения устойчивости препаратов целлюлозы и других полисахаридов к окислительному распаду в щелочной среде.

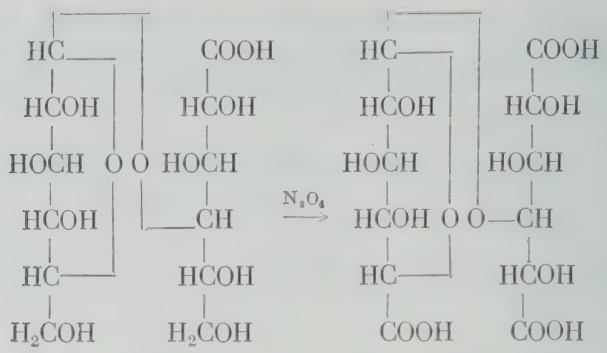
Если введение карбоксильной группы в положение 1 резко повышает устойчивость ацетальной связи к действию щелочей, то, как видно из данных, приведенных в табл. 2, устойчивость этой связи к действию кислот при замене альдегидной группы на карбоксильную не изменяется.

Влияние наличия карбоксильной группы в положении 6

Получение полисахарида или дисахарида, содержащего в элементарном звене вместо первичной спиртовой группы карбоксильную группу, осуществляется обычно окислением соответствующего полисахарида двуокисью азота [2]. Как было показано в последнее время [3], двуокись азота не является вполне избирательно действующим окислителем, и, наряду с появлением карбоксильной группы в положении 6, в продуктах окисления двуокисью азота содержится некоторое количество кетогрупп, образующихся, повидимому, в результате побочной реакции окисления вторичных спиртовых групп в положении 2 или 3. Указанное обстоятельство усложняет объяснение приводимых ниже результатов, представляющих особый интерес для исследуемой нами проблемы.

Нами были получены продукты окисления целлюлозы двуокисью азота, содержащие в каждом элементарном звене карбоксильную группу в положении 6, так называемая монокарбоксилцеллюлоза [4], а также дисахарид — продукт окисления целлобионовой кислоты, так называемая дикарбоксилцеллобионовая кислота [5].

Проведенные исследования показали, что введение карбоксильной группы в положение 6 также не изменяет устойчивости ацетальной связи к действию кислот. Скорость гидролиза монокарбоксилцеллюлозы в гетерогенной среде (40% H_2SO_4, 20°) не отличается заметно [6] от скорости



Целлобионовая кислота

Дикарбоксилцеллобионовая кислота

гидролиза целлюлозы[1] в тех же условиях. Также не отличаются по скорости гидролиза целлобионовая и монокарбоксилцеллобионовая кислоты [5]. Однако продукты, получаемые окислением дисахаридов двуокисью азота, резко отличаются от соответствующих исходных продуктов значительно меньшей устойчивостью ацетальной связи к действию разбавленных растворов щелочи при нормальной температуре и, особенно, к действию воды при повышенной температуре. Последнее является особенно поразительным.

Таблица 3

Сравнительная скорость распада ацетальной связи в молекулах целлобиозы, целлобионовой кислоты и дикарбоксилцеллобионовой кислоты при действии различных реагентов

Гидролизующий реагент	Название дисахарида		
	Целлобиоза	Целлобионовая кислота	Дикарбоксилцеллобионовая кислота
	Скорость распада ацетальных связей (в условных единицах)		
Вода, 100°	1	10[1]	70 000
40% H_2SO_4, 20°	1	1	1
0,1 н. NaOH, 20°	1	0,12	450

[1] Повышенная скорость распада целлобионовой кислоты по сравнению с целлобиозой при нагревании в воде при высокой температуре объясняется наличием карбоксильных групп в этом дисахариде. Натриевая соль целлобионовой кислоты гидролизуется в воде с такой же скоростью, как и целлобиоза.

Так, например, в препарате монокарбоксилцеллюлозы, содержащем 24,7% карбоксильных групп (что соответствует окислению 98% первичных спиртовых групп), при нагревании в воде при 60° в течение 30 час. распадалось около 30% от общего числа ацетальных связей. Известно, что целлюлоза может обрабатываться в воде даже при 100° практически неограниченное время, причем разрыв ацетальных связей в этих условиях не имеет места. В табл. 3 приведены сравнительные данные о скорости распада

[1] Проведение сравнительного гидролиза этих полисахаридов в гомогенной среде не представляется возможным, так как монокарбоксилцеллюлоза в отличие от целлюлозы не растворяется в концентрированных кислотах.

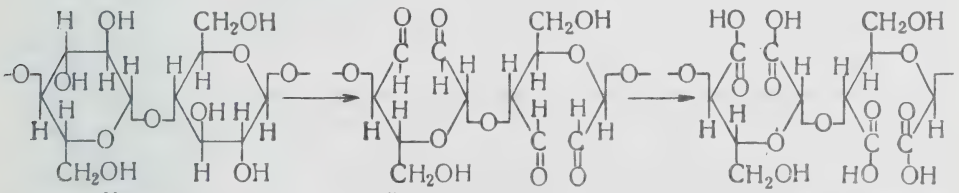
ацетальных связей в молекуле дисахаридов, содержащих карбоксильные группы в положениях 1 и 6, при действии различных реагентов.

До последнего времени в химии углеводов и полисахаридов не было известно ни одного соединения, ацетальная связь в котором распадалась бы при действии горячей воды. Продукт, получаемый путем окисления двуокисью азота ди- и полисахаридов, является первым примером подобных соединений.

Выяснение причин резкого понижения устойчивости ацетальной связи в этих соединениях к действию горячей воды требует проведения специального исследования. Результаты этого исследования будут изложены нами в отдельном сообщении. В данном докладе ограничимся только указанием на этот факт, являющийся наиболее отчетливой иллюстрацией положения о взаимном влиянии атомов в молекуле ди- и полисахаридов на изменение устойчивости ацетальной связи, причем и в этом случае введение новой функциональной группы резко понижает устойчивость ацетальной связи к действию определенных реагентов (разбавленные растворы щелочи, вода при повышенной температуре) и не изменяет устойчивости этой связи к действию других реагентов (кислот).

Влияние наличия карбоксильной группы в положениях 2 и 3

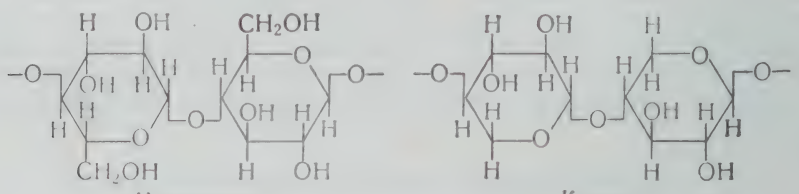
Непосредственное введение карбоксильных групп в указанное положение элементарного звена молекулы без разрыва пиранового цикла не представляется возможным. Получение полисахарида, содержащего в элементарном звене две карбоксильные группы в положениях 2 и 3 (так называемая дикарбоксилцеллюлоза), может быть осуществлено только путем окисления гликолевой группировки элементарного звена иодной кислотой (при этом происходит разрыв пиранового цикла) и последующей обработки диальдегидцеллюлозы реагентом, избирательно окисляющим только альдегидные группы до карбоксильных групп. В качестве такого окислителя применялся хлорит натрия [7]. Реакция окисления протекает по следующей схеме:



Получение соответствующих биоз до настоящего времени не осуществлено. Поэтому детальное исследование влияния наличия карбоксильных групп в положениях 2 и 3 на изменение устойчивости ацетальной связи не могло быть проведено. Известно только [8], что замена альдегидных групп в препарате диальдегидцеллюлозы на карбоксильные значительно повышает устойчивость макромолекулы окисленной целлюлозы к действию разбавленных растворов щелочи. Следовательно, в отношении повышения устойчивости ацетальной связи к действию щелочи введение карбоксильных групп в положение 1 и в положения 2 и 3 оказывает аналогичное влияние.

ВЛИЯНИЕ НАЛИЧИЯ ПЕРВИЧНОЙ СПИРТОВОЙ ГРУППЫ В МОЛЕКУЛЕ ГЛЮКОЗИДА И ПОЛИСАХАРИДА

Для исследования этого вопроса было проведено сравнительное исследование устойчивости ацетальной связи к действию кислот в макромолекулах целлюлозы и ксилана (при проведении процесса гидролиза в гомогенной и гетерогенной средах) и в глюкозидах, являющихся моделью этих соединений, — изопропилглюкозиде и ксилозиде [9]. Как известно, целлюлоза и ксилан имеют аналогичное строение (наличие пиранового цикла; 1,4-β-глюкозидная связь между элементарными звеньями). Единственное отличие между этими полисахаридами заключается в наличии в элементарном звене макромолекулы целлюлозы первичной спиртовой группы в положении 6; в элементарном звене молекулы ксилана этой группы нет



Данные о скорости гидролиза целлюлозы и ксилана в гомогенной и гетерогенной средах, а также соответствующих глюкозидов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнительная скорость гидролиза целлюлозы и ксилана, изопропилглюкозида и изопропилксилозида

Полисахарид	Значение $k \cdot 10^3$, $час^{-1}$		
	В гетерогенной среде (10% H_2SO_4)		
	65°	75°	85°
Целлюлоза	—	0,069	0,23
Ксилан	1,41	4,90	17,20
	В гомогенной среде (50% H_2SO_4)		
	20°	30°	40°
Целлюлоза	0,47	1,97	8,0
Ксилан	1,83	7,20	29,3
	В гомогенной среде (8% H_2SO_4)		
	60°	70°	
Изопропилглюкозид	1,5	46	
Изопропилксилозид	6,9	170	

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, отсутствие первичной спиртовой группы снижает устойчивость ацетальной связи к действию кислот в 3,5—4 раза. Однако указанное, сравнительно незначительное, отличие в строении элементарного звена оказывает значительное влияние на изменение структуры полисахарида, интенсивность межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, на скорость гидролиза в гетерогенной среде. Как видно из данных табл. 4, скорость гидролиза ксилана в гетерогенной среде в 60—80 раз превышает скорость гидролиза целлюлозы.

Сравнительное исследование устойчивости ацетальной связи в молекуле глюкозида и ксилозида к действию щелочи до настоящего времени не проведено.

ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ СПИРТОВЫХ ГРУПП В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ЗВЕНЕ МОЛЕКУЛЫ ПОЛИСАХАРИДА

Для выяснения влияния этого фактора было проведено сравнительное исследование устойчивости ацетальной связи в молекулах целлюлозы и галактана, а также целлюлозы и маннана к действию кислот. Как и в предыдущих исследованиях, процесс гидролиза осуществлялся в гомогенной и гетерогенной средах. Параллельно определялись скорости гидролиза моделей этих полисахаридов — β-изопропилглюкозида, галактозида и ксилозида, а также устойчивость ацетальной связи к действию кислот и щелочей в молекулах дисахаридов — целлобиозы и лактозы, целлобионовой и лактобионовой кислот.

Как известно, макромолекулы целлюлозы, маннана и галактана имеют одинаковое строение элементарного звена и одинаковый тип связи между элементарными звеньями. Единственное отличие в строении этих полисахаридов заключается в различном взаимном положении одной из спиртовых групп в элементарном звене макромолекулы у 2-го углеродного атома (целлюлоза и маннан) или «кислородного мостика»— у 4-го углеродного атома (целлюлоза и галактан). Такое незначительное отличие в строении элементарного звена оказывает определенное влияние на устойчивость ацетальной связи к действию кислот (при проведении гидролиза в гомогенной среде) и особенно на изменение структуры полисахарида и соответственно на скорость гидролиза в гетерогенной среде.

Экспериментальные данные, иллюстрирующие это положение, приведены в табл. 5 [10].

Как видно из данных табл. 5, изменение положения одной из спиртовых групп в элементарном звене изменяет скорость гидролиза в гомогенной среде в 4—5 раз и резко влияет на изменение структуры полисахарида и соответственно на скорость гидролиза в гетерогенной среде (галактан гидролизуется в гетерогенной среде в 300 раз быстрее, чем целлюлоза).

Аналогичные результаты получены и при исследовании скорости гидролиза целлюлозы и маннана.

Скорость гидролиза маннана в гомогенной среде в 2—2,5 раза выше, чем целлюлозы, а в гетерогенной среде скорость гидролиза этих полисахаридов различается в 60 раз.

Значительные отличия в интенсивности межмолекулярного взаимодействия и в структуре целлюлозы, галактана и маннана не могут быть объяснены специфическими условиями их биохимического синтеза. После

Таблица 5

Сравнительная скорость гидролиза целлюлозы и галактана, изопропилглюкозида и изопропилгалактозида

Полисахарид	Значение $k \cdot 10^3$, $час^{-1}$				
	В гетерогенной среде (8% H_2SO_4)				
	60°	70°	80°	90°	100°
Целлюлоза	50	130	320		
Галактан	—	—	1,1	2,8	7,8
	В гомогенной среде (50% H_2SO_4)				
	20°	30°	40°		
Целлюлоза	4,6	20	88,5		
Галактан	12,8	52,0	220		
	В гомогенной среде (8% H_2SO_4)				
	55°	65°	75°		
Изопропилглюкозид	7,5	34	111		
Изопропилгалактозид	30	165	520		

растворения указанных препаратов и последующего осаждения из растворов эти различия в структуре полисахаридов и соответственно в скорости их гидролиза в гетерогенной среде полностью сохраняются. Следовательно, изменение взаимного положения в элементарном звене одной из спиртовых групп оказывает существенное влияние на интенсивность межмолекулярного взаимодействия (повидимому, на возможность и вероятность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей) и тем самым на устойчивость ацетальной связи к действию кислот.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Выяснение влияния этого фактора на устойчивость ацетальной связи представляет особый интерес. Все приведенные выше данные относятся к исследованию влияния на устойчивость ацетальной связи отдельных функциональных групп, находящихся в одном и том же элементарном звене одной и той же макромолекулы. Однако вполне вероятно, что взаимное влияние атомов может проявляться не только в одной и той же молекуле, но существенное влияние может оказывать также и характер межмолекулярного взаимодействия, в частности число водородных связей между макромолекулами полисахарида. Так как структура различных полисахаридов может существенно различаться и соответственно значительно изменяться число водородных связей между макромолекулами,

то влияние этого фактора на устойчивость ацетальной связи в макромолекуле полисахаридов может в ряде случаев оказаться более существенным, чем влияние характера отдельных функциональных групп в элементарном звене. Для экспериментального выяснения этого вопроса, представляющего значительный интерес, мы исследовали изменение скорости гидролиза целлюлозы в гомогенной среде при различной концентрации целлюлозы в растворе. Чем выше концентрация целлюлозы в растворе, тем меньше возможность и вероятность образования водородных связей между макромолекулами. Если этот фактор оказывает определенное влияние на устойчивость ацетальной связи к действию кислот, то можно было ожидать, что при повышении концентрации целлюлозы в растворе скорость гидролиза будет соответственно понижаться. Полученные нами экспериментальные данные [11], приведенные в табл. 6, подтверждают это предположение.

Таблица 6

Влияние концентрации целлюлозы в растворе на сравнительную скорость гидролиза целлюлозы в гомогенной среде

(58% H_2SO_4, 35°)

Концентрация целлюлозы в растворе, %	Константа скорости гидролиза $k \cdot 10^2$, $час^{-1}$
0,25	16,5
1	11,2
5	4,8
10	2,5
20	1,5
30	0,65

Как видно из данных табл. 6, повышение концентрации целлюлозы в растворе с 0,25 до 30% понижает скорость гидролиза более чем в 25 раз. При гидролизе в гомогенной среде полисахаридов, у которых количество полярных функциональных групп, способных к образованию водородных связей, значительно меньше (например, метилцеллюлоза $\gamma=150$), понижение скорости гидролиза при увеличении концентрации полимера в растворе происходит в значительно меньшей степени.

Приведенные выше факты резкого различия скорости гидролиза в гетерогенной среде различных полисахаридов, обладающих различной структурой (табл. 4 и 5), и объясняются, повидимому, тем, что благодаря различному химическому строению элементарного звена макромолекулы количество межмолекулярных водородных связей в исследованных полисахаридах различно, что и обусловливает различное влияние этого фактора на устойчивость ацетальной связи к действию кислот.

Дальнейшее изучение влияния интенсивности межмолекулярного взаимодействия на устойчивость ацетальной связи в макромолекуле полисахарида к различным воздействиям, в частности к действию щелочей, имеет большое научное и технологическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Ю. А. Рымашевская. Журн. прикл. химии, **26**, 191 (1953).
2. Детальнее по этому вопросу см. З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина. Химия целлюлозы и ее спутников. М., Госхимиздат, 1953, стр. 285.
3. Е. Д. Каверзнева. ДАН СССР, **68**, 865 (1949); Изв. АН СССР, ОХН, 791 (1951); Nevell. J. Text. Inst., **42**, 91 (1951).
4. З. А. Роговин, Л. А. Кондращук, Р. А. Малахов. Журн. прикл. химии, **23**, 418 (1950).
5. З. А. Роговин, В. П. Киселева, Ю. А. Рымашевская. Сообщения о работах членов ВХО им. Менделеева, № 1, стр. 17 (1951).
6. А. А. Конкин, Г. С. Смирнова, З. А. Роговин. Труды МТИ. М., Гизлегпром, 1954.
7. З. А. Роговин, А. Г. Яшунская, Н. Н. Шорыгина. Журн. прикл. химии, **22**, 865 (1949).
8. Reeves. Ind. Eng. Chem., **35**, 1281 (1943); Reeves, Garby. Text. Res., **20**, 182 (1950).
9. А. А. Конкин, В. К. Буянова, Л. М. Виноградова, З. А. Роговин. Сообщения о научных работах членов ВХО им. Менделеева, № 3, стр. 1 (1953).
10. Л. М. Виноградова, А. А. Конкин, З. А. Роговин. Труды МТИ. М., Гизлегпром, 1954.
11. А. А. Конкин, Р. А. Крылова, З. А. Роговин. Колл. журн., **15**, 246 (1953).

С. С. УРАЗОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ТОНКОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Явления изменчивости реакционной способности одних и тех же веществ тесно связаны с изменением их строения в более широком смысле этого слова, чем принято думать. Ни одно из свойств вещества, а тем более его химическая активность, не может претерпевать заметного изменения без соответствующего изменения структуры. И если до сего времени далеко не всегда по-должному оценивается это само собой разумеющееся положение, то причиной тому является глубоко укоренившаяся привычка заменять конкретные представления о различных видах структурной изменчивости молекул расплывчатым понятием — состояние.

Привычное оперирование понятиями — активное состояние, переходное состояние и другими, служащими для обозначения различных, обычно возбужденных неравновесных форм агрегатов или самих молекул, естественно, в силу общности этих понятий не располагает к поискам конкретных источников изменения активности веществ. По этой же причине сравнительно легко выявляемые структурные особенности различных молекулярных форм или способов агрегации молекул часто заслоняются односторонней оценкой их — энергетическим уровнем данного состояния. По этим же причинам и толкование источников изменчивости реакционной способности вещества в настоящее время все еще производится формально, например, путем сопоставления различных свойств растворителя (обычно вязкости, диэлектрической постоянной и др.), без каких бы то ни было структурных представлений о характере конфигураций молекул или их первичных объединений: сольватов, комплексов и других ассоциаций.

Между тем возможность структурного подхода к оценке изменчивости реакционной способности вещества, равно как и других его свойств, можно считать уже назревшей.

В своих последних исследованиях [1] мы неоднократно обращали внимание на существенную роль в химии низкобарьерных превращений химического строения, т. е. на такого рода изменения молекулярных конфигураций, которые по глубине своей хотя и не достигают значений изомерии или таутомерии, однако все же являются достаточно существенными, чтобы сказаться на изменении тех или иных свойств вещества, в том числе и реакционной способности.

Явления такой изменчивости молекул, энергетически укладывающейся в пределах от 0,5 до 10 ккал/моль, мы предложили [2] называть молекулярной полиморфией, подчеркивая этим связь ее с полиморфизмом

веществ, поскольку последний является наиболее ярким, хотя и не единственным проявлением этой изменчивости.

Наиболее яркое доказательство существенной роли низкобарьерной изменчивости молекул можно видеть, например, в установленных нами фактах наличия генетической связи между монотропно-полиморфными модификациями и соответствующими им молекулярными формами вещества в растворах. Эта связь, проявляющаяся в сохранении различий в свойствах полиморфных модификаций одного и того же вещества после их растворения, была установлена нами [3] в отношении самых разнообразных свойств и для многих объектов.

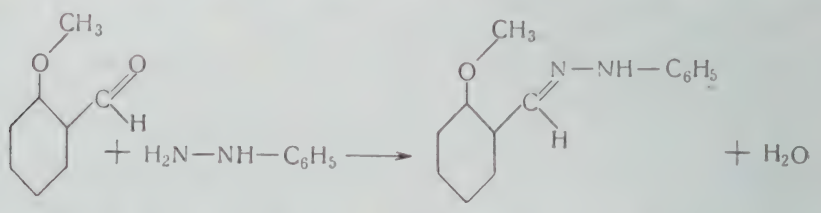
Особый интерес представляют факты различия в реакционной способности отдельных модификаций полиморфных веществ в растворах. Существенное различие в константах скоростей мы обнаружили, например, для отдельных модификаций монохлоруксусной и гликолевой кислот в реакциях этерификации их в метиловом и этиловом спиртах, а также при взаимодействии гликолевой кислоты с α-нафтиламином в ацетоне, монохлоруксусной кислоты с анилином и др.

Недавно мы провели исследование реакционной способности двух молекулярных форм *о*-метоксибензальдегида в отношении фенилгидразина, гидроксиламина и семикарбазида в спирто-водных и диоксано-водных растворах.

о-Метоксибензальдегид является монотропно-диморфным веществом с температурами плавления для стабильной α-модификации 38,5° и метастабильной β-модификации 3,5°.

Приводим краткое изложение результатов кинетических исследований реакции отдельных модификаций *о*-метоксибензальдегида с фенилгидразином и гидроксиламином.

Реакция между *о*-метоксибензальдегидом и фенилгидразином, как известно, протекает по обычному типу реакций образования гидразонов:



За ходом реакции мы следили по убыли концентрации фенилгидразина. Эта убыль определялась по иоду, вводимому в каждую пробу для взаимодействия с непрореагировавшим фенилгидразином. Непрореагировавший иод в свою очередь связывался приливаемым титрованным раствором гипосульфита, а избыток последнего уже оттитровывался иодом.

В табл. 1 приводятся примерные результаты опытов, проведенных в диоксано-водном растворе (15% воды) при 10° с исходной концентрацией реагентов 0,0319 м/л.

Интересно, что для спирто-водных растворов (15% воды) найденное различие в константах скорости реакции для α- и β-модификаций *о*-метоксибензальдегида оказалось менее существенным, и среднее значение констант при 0° для α-формы равнялось 0,59 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$ и для β-формы 0,45 л·мол$^{-1}$·мин$^{-1}$.

Реакция между *о*-метоксибензальдегидом и гидроксиламином протекает по обычному типу реакций образования оксимов:

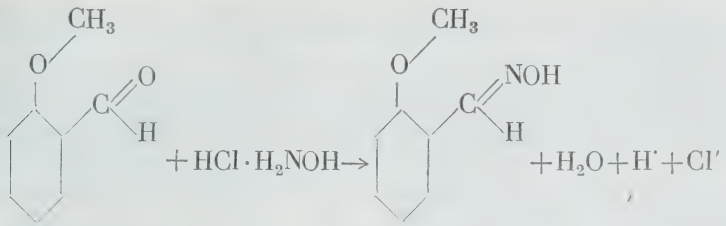


Таблица 1

Скорость реакции *о*-метоксибензальдегида с фенилгидразином при 10°

α-Модификация				β-Модификация			
Время, мин.	c_x	$c_a - c_x$	k, л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$	Время, мин.	c_x	$c_a - c_x$	k, л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$
0	0	0,0319	—	1	0	0,0319	—
13	0,0240	0,0079	7,32	15	0,0214	0,0104	4,30
30	0,0278	0,0041	7,10	30	0,0256	0,0063	4,24
45	0,0290	0,0029	7,00	45	0,0 71	0,0047	4,02
60	0,0299	0,0020	7,81	60	0,0282	0,0037	3,98
150	0,0311	0.0008	8,12	150	0,0303	0,0015	4,22
		Среднее . . . 7,47				Среднее . . . 4,15	

Поскольку в реакцию вводится солянокислая соль гидроксиламина, которая по мере образования оксима отщепляет соляную кислоту, то для определения последней мы воспользовались потенциометрическим методом. Титрование проводилось на ламповом потенциометре со стеклянным электродом, позволявшим производить измерения с точностью до 0,001 в.

Таблица 2

Константы скорости реакции *о*-метоксибензальдегида с солянокислым гидроксиламином

Температура, °С	Среднее значение констант, л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$	
	k_α	k_β
5	2,08	1,06
15	4,66	2,59
25	8,33	4,15

В табл. 2 приводятся средние значения констант скоростей описываемой реакции для обеих модификаций (k_α и k_β), вычисленных по уравнению реакций второго порядка. Опыты проводились в спирто-водных растворах

(15% воды) при 5, 10 и 25°. Исходная концентрация реагентов задавалась равной ~0,06 М/л.

Аналогичные результаты были получены и для реакции с семикарбазидом. Данные табл. 2 показывают, что обе модификации дают примерно один и тот же температурный коэффициент скорости реакции; вычисленные же известным образом соответствующие значения энергии активации оказались практически одинаковыми: для α-модификации 11 400 кал/моль, для β-модификации 11 200 кал/моль.

Последнее обстоятельство — равенство энергий активации реакций с обеими модификациями — при довольно существенном различии констант скоростей свидетельствует о значительной роли в этих реакциях изменения энтропии (ΔS) при образовании активного комплекса

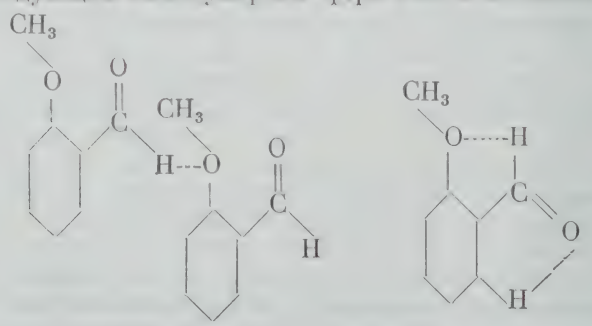
$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R},$$

где ΔH — теплота образования активного комплекса; остальные обозначения общепринятые.

Независимость энергии активации от природы молекулярных модификаций участвующего в данной реакции *о*-метоксибензальдегида не является неожиданностью. Это лишь подтверждает, что структурные различия между обеими формами молекул в данном случае, как и следует из теории молекулярной полиморфии, не столь глубоки, чтобы существенным образом сказаться на колебательных функциях распределения энергии молекулы, которыми в основном и определяется энергия активации. Повидимому, эти структурные различия, в частности обусловливающие разную реакционную способность молекулярных модификаций, должны быть связаны в первую очередь с вращательными степенями свободы и лишь при определенных значениях квантовых чисел энергии вращения оказывать известное влияние на энергию колебания соответствующих связей.

Естественно, что в рассматриваемом случае ответственная за реакционную способность вещества карбонильная группа вряд ли существенно различается по энергии связи C=O у обеих молекулярных модификаций. Однако вероятность активации вследствие разных стерических условий, создаваемых различием внутренней подвижности альдегидной группы в молекуле, может быть существенно различной.

Мы считаем, что источником структурного различия молекулярных форм *о*-метоксибензальдегида является различие в заторможенных положениях альдегидной группы, совершающей вращательные качания вокруг связи C — C, и в характере стабилизации этих положений, т. е. в характере ассоциации. Исходя из таких представлений, мы допускаем существование следующих молекулярных форм *о*-метоксибензальдегида:



α-Модификация β-Модификация

Возможность такого рода различий между молекулярными модификациями *о*-метоксибензальдегида не противоречит наблюдаемым свойствам их. Межмолекулярно ассоциированная α-модификация в кристаллическом состоянии более высокоплавка и менее растворима, чем β-модификация. Менее защищенные группы C = O в α-модификации обусловливают ее бóльшую реакционную способность.

Подтверждение межмолекулярной ассоциации α-модификации в растворах было получено нами и при криоскопических исследованиях, показавших повышенный (до 20%) молекулярный вес α-формы при нормальном значении молекулярного веса в случае β-формы.

Таким образом, весьма вероятно, что различие в конфигурации молекул α- и β-модификаций *о*-метоксибензальдегида состоит в различном положении групп CHO, как это указано в приведенных выше формулах, т. е. в изменении ассоциации. Правда, соответствующие молекулярные формы (как конкретный способ существования молекул) следует рассматривать не как стационарно-ассоциированные, а как динамически изменчивые поворотные изомеры, отличающиеся, однако, значительной продолжительностью жизни, превосходящей время между двумя соударениями молекул. Будучи стабилизированными путем сольватации в различных средах, эти изомеры могут оказаться довольно устойчивыми. А в кристаллических фазах, сохраняя лишь незначительные крутильные колебания групп CHO около указанных положений равновесия, они могут считаться практически заторможенными изомерно ассоциированными молекулярными формами.

В заключение мы считаем уместным еще раз подчеркнуть существенное значение такого рода изменчивости молекулярных форм, которая, хотя и не приводит к образованию новых веществ, однако столь глубоко изменяет свойства данного вещества, в том числе его реакционную активность, что с ней неизбежно приходится считаться. Несомненно, что именно недооценка роли этой изменчивости в химии сковывает развитие бутлеровского учения о внутренней подвижности и взаимном влиянии атомов в молекуле в рамках классических представлений об изомерии, таутомерии и других и тем самым, следовательно, углубляет несоответствие наших взглядов на природу тонких проявлений подвижности атомов современным достижениям в области строения вещества.

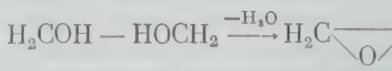
ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Уразовский. Усп. химии, **21**, 836 (1952).
2. С. С. Уразовский. ДАН СССР, **77**, 1039 (1951).
3. С. С. Уразовский. О молекулярной полиморфии, Киев, 1950.

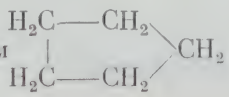
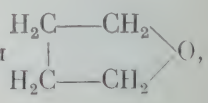
П. В. ЗИМАКОВ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

Структурная формула окиси этилена, изображающая ее как внутренний эфир этиленгликоля



не соответствует химическим свойствам этого соединения. Такое несоответствие отмечалось еще Вюрцем [1] и затем после него Брюлем [2]. Позднее делались попытки объяснения свойств окиси этилена на основе произвольных необоснованных допущений [3]. Большее распространение получило объяснение повышенной реакционной способности окиси этилена за счет наличия «напряжения» в ее трехчленном гетероцикле [4] в соответствии с теорией напряжения Байера [5]. Этот взгляд сохранился до настоящего времени [6]. Неубедительность подобного объяснения становится очевидной при сопоставлении свойств окиси этилена со свойствами циклопропана. В обеих молекулах, по теории Байера, имеется приблизительно одинаковое «напряжение», но химические свойства их похожи только для одной группы реакций, а для другой резко различаются. Окись этилена и циклопропан являются соединениями, химически активными, как бы ненасыщенными. Так, например, окись этилена жадно присоединяет хлористый водород, даже жидкий, при — 80°, разрывая кольцо и образуя этиленхлоргидрин [7]: циклопропан легко присоединяет бром, переходя, с раскрытием кольца, в 1,3-дибромпропан [8]. Окись этилена легко соединяется с кислотами, циклопропан реагирует с концентрированной серной кислотой, образуя пропиловый эфир [9]. Циклопропан легко гидрируется над никелевым катализатором с размыканием кольца и образованием пропана [10]. Окись этилена легко гидрируется в этиловый спирт [11]. Окись этилена и циклопропан при умеренном нагревании в присутствии катализаторов разрывают свои циклы и изомеризуются соответственно в ацетальдегид и пропилен [12]. Химическую активность циклопропана и окиси этилена часто сопоставляют со свойствами других циклических молекул с бо́льшим числом звеньев и без существенного напряжения в циклах, например,

с циклопентаном  и тетраметиленоксидом  ,

которые свойствами ненасыщенности или повышенной химической активности не обладают и оказываются соединениями, химически инертными [13].

Различия в свойствах окиси этилена и циклопропана начинаются там, где в реакциях участвуют свободные или легко образующиеся протоны. Например, циклопропан мало растворим в воде, а окись этилена смешивается с ней во всех отношениях. Окись этилена реагирует с водой даже при комнатной температуре, а в присутствии кислот или щелочей наступает быстрая реакция; циклопропан в подобных условиях в реакцию с водой не вступает. Окись этилена, так же как циклопропан, не реагируя с газообразным сухим аммиаком, в отличие от него жадно реагирует с водными растворами аммиака.

Совершенно исключенными для циклопропана и характерными для окиси этилена являются многочисленные реакции в водных растворах, в которых часто окись этилена ведет себя, подобно «псевдооснованию» (по выражению Вюрца [1]).

К последней группе реакций относятся:

1) осаждение гидратов окисей тяжелых металлов

$$2H_2C\underset{O}{\diagup\!\!\!\diagdown}CH_2 + MnCl_2 + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + 2Cl\,CH_2CH_2\,OH;$$

2) вытеснение едкой щелочи из щелочных солей

$$H_2C\underset{O}{\diagup\!\!\!\diagdown}CH_2 + NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + Cl\,CH_2\,CH_2\,OH;$$

3) вытеснение аммиака из хлористого аммония

$$H_2C\underset{O}{\diagup\!\!\!\diagdown}CH_2 + NH_4Cl + H_2O \rightarrow NH_3 + Cl\,CH_2\,CH_2\,OH + H_2O$$

и многие другие.

Приведенные реакции окиси этилена хорошо иллюстрируют несоответствие между ее формулой строения и ее свойствами, но не объясняют его.

В 1946 г. нами были подробно рассмотрены особенности строения окиси этилена в связи с ее химическими и физическими свойствами [14]. Тогда же было отмечено, что окись этилена в ее реакциях похожа на этилен и что это сходство должно основываться на глубокой аналогии в строении обеих молекул [15].

В 1947 г. на страницах английского журнала «Nature» развернулась дискуссия по вопросу об особенностях строения окиси этилена и циклопропана [16]. Итогом дискуссии явилась обширная статья Вильча [17], опубликованная в 1949 г. и целиком посвященная тем же вопросам.

Основываясь на приводимых им опытных материалах, Вильч приходит к заключению, «. . .что окись этилена содержит электронные связи, по своей лабильности более похожие на π-связи олефинов, чем на нормальные связи C — C и C — O». Вильч считает, что несколькими независимыми путями доказано наличие в молекулах окиси этилена и циклопропана гибридизации валентных электронов C-атомов, не тетраэдрической (sp^3), как у парафинов, а триплетной (sp^2), как у олефинов. В настоящее время родственный характер типа связей в олефинах и α-окисях принимается как бесспорный факт [18].

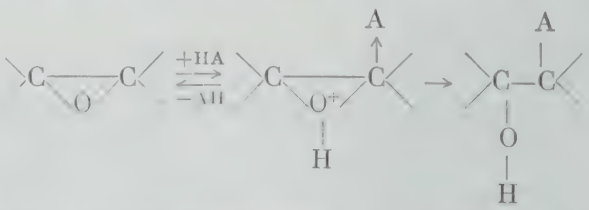
Однако ни в материалах дискуссии, ни в статье Вильча не делается попыток объяснить происхождение особенностей химических свойств окиси этилена, столь отличных от свойств простых эфиров и циклопропана.

Такое объяснение было предложено нами в 1946 г. Тогда нами было указано на повышенную склонность кислорода в молекуле окиси этилена переходить в так называемое «оксониевое» состояние посредством присоединения протона; тогда же было отмечено, что этим обстоятельством объясняются многие особенности и свойства водных растворов окиси этилена, в частности ее поведение как «псевдооснования» [19].

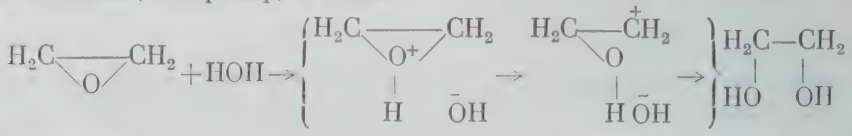
Позднее и другие исследователи пришли к такому же объяснению особенностей механизма реакций окиси этилена в водных растворах [20]; общая же склонность атомов кислорода (во всех соединениях) присоединять протоны и приобретать тем самым основные свойства была отмечена еще в 1901 г. Байером и Виллигером [21].

Нам кажется, что все особенности реакций окиси этилена в водных растворах должны теперь объясняться образованием ею промежуточной, переходной, «оксониевой» формы, реакционная способность которой во много раз больше, чем исходной окиси этилена.

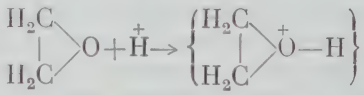
Общий механизм таких реакций можно изобразить следующей схемой, вполне согласной с недавно приведенной в литературе [20]:



Именно таким следует представлять себе механизм взаимодействия окиси этилена, например, с водой:

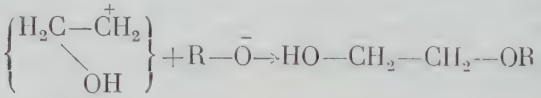


Характерной особенностью этой реакции является возможность ее ускорения прибавками катализаторов — кислот или оснований. Механизм ускоряющего действия кислот, очевидно, сводится к увеличению концентрации водородных ионов и тем самым к облегчению образования оксониевой переходной структуры окиси этилена



Механизм ускоряющего действия оснований следует представлять как повышение активности связи O — H в том соединении, с которым осуществляется конденсация окиси этилена

$$R-OH+\bar{O}H \rightarrow R-\bar{O}+HOH$$



В согласии с этим находится способность щелочных катализаторов вызывать глубокую конденсацию с образованием полисоединений.

Напротив, кислоты в качестве катализаторов, по смыслу излагаемого механизма, не должны способствовать образованию продуктов глубокой конденсации, как это и видно из приводимой табл. 1, заимствованной из работы Муро с сотрудниками [22].

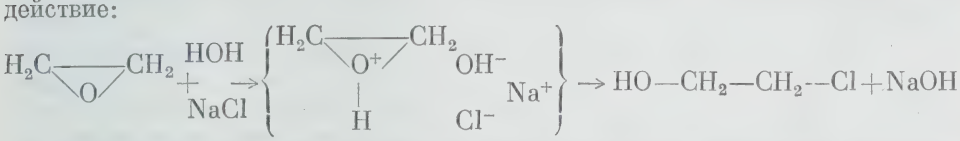
Таблица 1

Выход продуктов гидратации и конденсации окиси этилена при 90—95° Влияние количества кислоты-катализатора

Отношение $H_2O:C_2H_4O$	H_2SO_4, %	Выход гликолей, % от окиси этилена				
		моно-	ди-	три-	тетра-	общий
2,64	0	51,6	33	10,3	0	95
2,30	2	50	30,8	14,2	0	95
2,45	5	50	29,3	8,8	0	88[1]

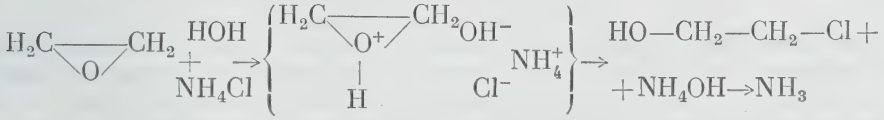
[1] В этих условиях окись этилена в значительной степени изомеризуется в ацетальдегид.

В водных растворах хлористого натрия происходит следующее взаимодействие:

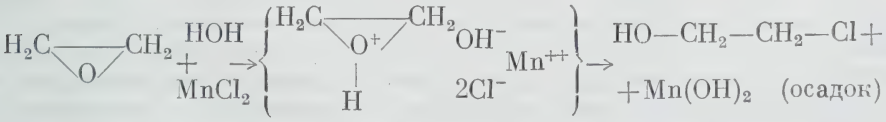


При избытке хлористого натрия преимущественно протекает реакция, ведущая к образованию этиленхлоргидрина, которая выводит из раствора ионы хлора и создает тем самым избыток ионов Na^+, а следовательно, и OH^-, — раствор становится щелочным; окись этилена как бы вытесняет едкий натрий из соединения его с соляной кислотой, отнимая элементы кислоты.

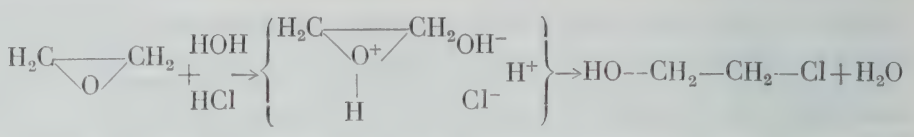
С раствором хлористого аммония протекает аналогичная реакция



Окись этилена «вытесняет» аммоний (аммиак) из его соединения с соляной кислотой. Если в растворе присутствует соль тяжелого металла, то возникающий в растворе избыток гидроксильных ионов приводит к выпадению осадка гидроокиси тяжелого металла



Таков же механизм и «нейтрализующего» действия окиси этилена по отношению к водным растворам кислот



Однако чем обусловлена особая склонность кислорода окиси этилена переходить в полярное оксониевое состояние? Какой структурный фактор молекулы окиси этилена усиливает в ней эту общую склонность атомов кислорода?

Обратимся к геометрии строения молекул окиси этилена и циклопропана. На основании достоверных измерений мы знаем, что эти молекулы имеют трехчленную циклическую форму и что валентные углы их атомов сильно искажены [23]. Для углеродных циклов такое сжатие валентных углов начинается с циклопентана, где оно еще незначительно (1°); оно не очень велико для циклобутана (около 18°) и становится весьма значительным (50°) у циклопропана. Предельного искажения валентные углы достигают у олефинов (109°).

Для первых двух из упомянутых циклов сравнительно небольшое искажение валентных углов не сопровождается заметным изменением их химических свойств: циклопентан и циклобутан похожи на парафиновые углеводороды. В случае циклопропана величина искажения валентных углов становится значительной (50°!), и химические свойства этой циклической молекулы резко изменяются: циклопропан приобретает свойство повышенной химической активности и ненасыщенности, уподобляясь в этом отношении этилену.

Такое изменение химических свойств молекулы циклопропана ранее объяснялось накоплением энергии «напряжения» в ней. Это утверждение подкреплялось результатами термохимических определений теплот сгорания для различных углеводородов. Оказалось, что избыток теплоты сгорания (по сравнению с теплотами сгорания нормальных парафинов), приходящийся на одну группу CH_2, растет в ряду циклических углеводородов в таком порядке [24]:

Циклопентан	1 ккал
Циклобутан	7,5 »
Циклопропан	10,5 »
Этилен	12 »

В настоящее время можно считать твердо установленным, что для этилена его повышенная реакционная способность и повышенное энергосодержание в молекуле обусловлены не наличием в ней большого «напряжения» вследствие максимального искажения валентных углов у двух атомов углерода (109°!). В молекуле этилена углеродные атомы находятся в новом (так называемом триплетном) валентном состоянии, а между ними образовалась новая так называемая π-связь, особая реакционная способность которой обязана ее крайне легкой поляризуемости [25].

Как было упомянуто, в молекулах циклопропана и окиси этилена углеродные атомы также находятся в триплетном состоянии, а связи в этих молекулах весьма близки по своему характеру к π-связям этилена. Это последнее обстоятельство и делает столь похожим в отношении их химических свойств молекулы окиси этилена, циклопропана и этилена.

Мы считаем, что одним из важных структурных факторов, который вызывает появление у атомов в молекулах новых валентных состояний, является искажение в них валентных углов. Именно этот фактор усили

вает склонность кислорода в молекуле окиси этилена присоединять протон и переходить в «оксониевое» состояние.

Повидимому, нет определенных значений величин искажений, которые были бы достаточны для полного перехода того или другого атома в новое валентное состояние. Напротив, такие переходы, вероятно, совершаются постепенно и непрерывно. Характер возникающих таким образом новых валентных состояний у отдельных атомов целиком определяется строением оболочек их валентных электронов. Атомы углерода и кислорода отличаются между собой в этом смысле, и именно это различие обусловливает значительное различие в химических свойствах окиси этилена и циклопропана в средах, богатых протонами, в первую очередь в водных растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше было показано, какая тесная связь существует между особенностями химического поведения окиси этилена и циклопропана, с одной стороны, и наличием в их молекулах значительного искажения валентных углов, с другой стороны.

Очевидно, что значение такой связи должно иметь более общий характер: для любых других молекул искажение валентных углов их атомов должно иметь обязательным следствием изменение валентных состояний этих атомов, а следовательно, и реакционной способности молекулы.

В конечном счете реакционная способность молекул определяется их полярностью или поляризуемостью, зависящими от природы составляющих молекулы атомов, их взаимного расположения и характера связей между ними.

Есть несколько универсальных факторов, могущих влиять на реакционную способность любых молекул: изменение температуры, изменение окружающей среды (растворителя) и действие катализаторов. При изучении механизма воздействия каждого из этих факторов следует учитывать возможность сильного влияния на свойства молекул искажения валентных углов их атомов. Большие возможности для подобных влияний могут представляться в случаях катализа.

Известна определяющая роль адсорбции реагирующих молекул на поверхности гетерогенного катализатора; современные теории гетерогенного катализа учитывают соответствие между расположением так называемых «активных» центров на поверхности катализатора и формой и размером реагирующих молекул. Нам представляется, что при этом необходимо учитывать также возможность искажения валентных углов молекул при их адсорбции на поверхности катализатора.

Особо значительную роль может иметь избирательное искажение валентных углов определенных атомов сложных молекул в процессах тонкого биологического катализа ферментами и гормонами. Возможно, что именно таков механизм наблюдающегося в биокатализе эффекта «ключа и замка», т. е. крайне специфического действия катализаторов.

Мы делаем общее заключение о том, что при рассмотрении сложной проблемы о связи между реакционной способностью молекул и особенностями их строения, необходимо, наряду с другими факторами, учитывать влияние искажений валентных углов атомов в молекулах.

На примере рассмотрения особенностей строения и свойств окиси этилена мы сделали попытку проиллюстрировать обоснованность и важность такого заключения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Würtz. Ann., **116**, 249 (1860).
2. J. W. Brühl. Ber., **24**, 650 (1891).
3. Bredig, Usoff. Z. Elektrochem., **3**, 116 (1896); Hantzsch, Hibbert, Ber., **40**, 1514 (1907); Brönsted, Kilpatrick. J. Am. Chem. Soc., **51**, 428 (1929).
4. H. S. Redgrove. Chem. News, 98, 25 (1908); П. Каррер. Курс органической химии. М., ГОНТИ, 1938, стр. 279 и др.
5. A. Baeyer. Ber., **18**, 2267 (1885); Ann., **276**, 265 (1893).
6. Гетероциклические соединения. Пер. под ред. Ю. К. Юрьева. М., ИЛ. 1953, стр. 6.
7. E. Gebauer-Fuelnegg, E. Moffett. J. Am. Chem. Soc., **56**, 2009 (1934).
8. В Шленк, Э. Бергман. Органическая химия. М., ОНТИ, 1936, стр. 28.
9. Там же
10. Б. А. Казанский. Усп. химии, **17**, 641 (1948).
11. П. В. Зимаков. Окись этилена. ГХИ, М., Госхимиздат, 1946, стр. 49; М. И. Ушаков, Б. М. Михайлов. Журн. общ. химии, **7**, 249 (1937).
12. Герм. пат. 547641 (1930); M. Trautz, K. Winkler. J. prakt. Chem., **104**, 53 (1922).
13. В. Шленк, Э. Бергман. Органическая химия. М., ОНТИ, 1936, стр. 29; П. Каррер. Курс органической химии. М., ОНТИ, 1938, стр. 279.
14. П. В. Зимаков. Журн. физ. химии, **20**, № 2, 133 (1946); Acta Physicochim. URSS, **21**, № 3, 401 (1946); Окись этилена. М., Госхимиздат, 1946, стр. 19—30.
15. П. В. Зимаков. Окись этилена. М., Госхимиздат, 1946, стр. 29, пункт 2.
16. A. D. Walsh. Nature, **159**, 165, 712, (1947); **160**, 902 (1947); R. Robinson. Nature, **159**, 400 (1947); **160**, 162 (1947); **161**, 176 (1948); C. A. Mc Dowell. Nature, **159**, 508 (1947); J. W. Linnrtt. Nature, **160**, 162 (1947); H. A. Skinner. Nature, **160**, 902 (1947); T. M. Sugden. Nature, **160**, 367 (1947).
17. A. D. Walsh. Trans. Far. Soc., **45**, 179 (1949).
18. Гетероциклические соединения, т. I. Изд. ИЛ. 1953. Пер. под ред. Ю. К. Юрьева, стр. 5.
19. П. В. Зимаков. Окись этилена. М., Госхимиздат, 1946, стр. 28—29.
20. Гетероциклические соединения, т. I. Изд. ИЛ. 1953. Пер. под ред. Ю. К. Юрьева, стр. 23.
21. A. Baeyer, V. Villiger. Ber., **34**, 2679 (1901).
22. C. Matignon, H. Moureau, M. Dode. Bull. Soc. Chim. 5, **1**, 1308 (1934).
23. P. Ackermann, J. Mayer. J. Chem. Phys., **4**, 377 (1936); см. также Гетероциклические соединения, т. I. Изд. ИЛ. 1953. Пер. под ред. Ю. К. Юрьева и П. В. Зимакова. Окись этилена. М., Госхимиздат. 1946, стр. 23.
24. W. Hückel. Ber., 53, 1277 (1920); Г. Виттиг. Стереохимия. ОНТИ, 1934, стр. 146.
25. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, т. I, изд. 5, М., Госхимиздат, 1953, стр. 119.

А. Л. КЛЕБАНСКИЙ и Л. П. ФОМИНА

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ДИ- И ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Изучение реакций ди- и полисульфидных связей в органических соединениях представляет значительный теоретический и практический интерес, так как подобного рода реакции происходят при вулканизации и деструкции каучуков [1, 2]. Кроме того, в волокне натуральной шерсти связи также осуществляются через группы S — S.

По схеме вулканизации, предложенной Фармером и Блюмфильдом [1, 3, 4], сера взаимодействует с водородом α-метиленовой группы, образуя полисульфидную связь. Возможно также образование интрамолекулярных циклических сульфидов. Тиурам активирует эти процессы по механизму, еще недостаточно выясненному.

Наряду с этим известен ряд полимеров, в которых углеводородные звенья связаны между собой через полисульфидные связи, как, например, в полисульфидных каучуках типа тиоколов. Тиурам, как известно, является активным деструктирующим агентом для этих продуктов [2], расщепляя их по месту сульфидных связей.

Явление деструкции под влиянием тиурама известно и для других типов полимеров, содержащих в своем скелете незначительное количество ди- и полисульфидных связей [2]. В частности, было установлено, что под влиянием тиурама происходит распад сульфидных связей вулканизованного бутилкаучука, для которого было указано, что поперечная связь состоит из двух атомов серы [5].

Хотя энергия связи S — S в органических дисульфидах сама по себе несколько больше (64 ккал/моль), чем для связи C — C (62,77 ккал/моль), однако распад молекул и химические превращения происходят, как это было установлено многими исследователями [3—9], преимущественно по связям — S — S —. Прочность этих связей в отношении термического распада уменьшается, а реакционноспособность возрастает по мере накопления атомов серы в цепи. В этом отношении связь S — S представляет полную аналогию с кислородом, ее ближайшим гомологом в 6-й группе периодической системы элементов. Для кислорода прочность связи резко уменьшается с увеличением количества связанных атомов кислорода. Так, энергия связи в перекисных соединениях, где имеются два рядом стоящих атома кислорода, составляет 39 ккал/моль [10], а для озона 34 ккал/моль [11]. Молекула O_4 образуется из двух молекул O_2 практически без теплового эффекта. Эта молекула очень неустойчива, так как образование одной молекулы из двух без заметного теплового

эффекта термодинамически невыгодно потому, что энтропия O_4 меньше суммы энтропий $2O_2$.

Сера, стоящая ниже кислорода в периодической системе элементов, обладает ослабленными электроотрицательными свойствами по сравнению с кислородом вследствие большего атомного веса и бо́льших размеров атома. Меньшая электроотрицательность атомов серы является причиной большей стабильности полисульфидных соединений. Однако прочность полисульфидных связей падает по мере накопления атомов серы в молекуле, и соединения, содержащие больше 4 атомов серы в цепи, весьма неустойчивы. Энергия связи —S—S— в органических полисульфидах составляет 27,5 ккал/моль [12]. Для понимания процессов, происходящих между связями —S—S— в процессах вулканизации под влиянием одного из наиболее распространенных активаторов — тиурама, а также для выяснения механизмов процессов деструкции некоторых полимерных соединений, содержащих ди- и полисульфидные связи в цепи, под влиянием тиурама, представляет большой интерес изучение реакции взаимодействия между тиурамом и соединениями, моделирующими основные типы структур каучука как содержащего серу, так и без нее.

Для этой цели был синтезирован ряд соединений, соответствующих основным типам структур в полимерах, содержащих серу:

1) R—S—S—R;

2) R—S—S—S—S—R;

3) R—S—S—R
   ↓ ↓
   S S

где R — аллильный радикал общей формулы $CH_3-CX=CH-CH_2-$, X — водород или какой-либо другой полярный или неполярный органический радикал.

Наиболее распространенными являются полимерные молекулы каучука, в которых звенья расположены в положении 1,4—1,4, содержат двойные связи в положении 1,5 и образуют так называемую диаллильную связь, не отличающуюся по величине энергии связи и по поляризуемости от обычной ординарной связи C—C.

Для выяснения механизма взаимодействия тиурама также с диаллильной связью C—C в полимерах было синтезировано соединение 4:

4) $R-R_1-R_1-R$.

Значение R приведено выше, а R_1 имеет общую формулу $-CH_2-CX=CH-CH_2-$, где X — полярная группа.

Как показали Штаудингер [13] и другие исследователи [14], при накоплении в молекуле полимера диаллильных связей последние являются наименее прочными: в процессе пиролиза все известные типы каучуков, цепь которых построена из звеньев, сочетающихся между собой в положении 1,4—1,4 и содержащих двойные связи в положении 1,5, распадаются при температурах 190—250° преимущественно по диаллильным связям C—C

$$CH_3-CX=CH-CH_2\,\vdots\,CH_2-CX=CH-CH_2\,\vdots\,CH_2-CX=CH-CH_2-,$$

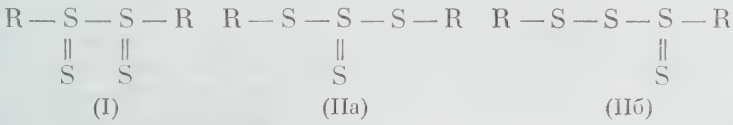
что обусловлено большей стабильностью аллильных радикалов, образующихся при термической деструкции соединений с сопряженной системой двойных связей.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФИДОВ

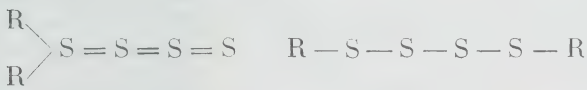
Атомы серы в органических полисульфидах обладают довольно большой подвижностью; часть из них сравнительно легко отщепляется простым кипячением со щелочью, давая полисульфиды более низкого порядка. Атомы серы в полисульфидах так же легко могут присоединить к себе элементарную серу, переходя в полисульфиды с бо́льшим содержанием серы [15, 16].

Механизм реакции присоединения элементарной серы к полисульфидам можно представить следующим образом: молекула серы, состоящая из восьми атомов, соединенных между собой с образованием восьмичленного цикла [17, 18], размыкается в результате взаимодействия со свободными радикалами, образующимися при распаде ди- и полисульфидов.

Строение органических ди- и трисульфидов исследовалось различными методами [19—23], и для этих соединений можно считать установленным цепное — зигзагообразное расположение атомов в молекуле. В отношении строения органических тетрасульфидов до сих пор еще нет единого мнения, и этот вопрос нельзя считать окончательно решенным. Для строения тетрасульфидов было предложено несколько структур:



(I) (IIа) (IIб)



(III) (IV)

Беззи [24], исследуя вязкость растворов тетрасульфидов, пришел к выводу, что наиболее вероятна структура (III). В последних работах [25, 26] на основании изучения спектров поглощения тетрасульфидов сделаны выводы о линейной структуре. Е. Н. Гурьянова, Я. К. Сыркин и Л. С. Кузина [6] высказываются в пользу структуры (II) или (IV). Патрик [2] и Паркер [27] на основании данных о легкой отщепляемости двух атомов серы от тетрасульфидов и легкости обратного превращения дисульфидов в тетрасульфиды приходят к выводу о наличии в тетрасульфидах двух атомов серы, связанных координационно или двойной связью с атомами серы, находящимися в цепи.

В настоящей работе мы исследовали тетрасульфиды, полученные двумя способами:

1) из органического меркаптида натрия и S_2Cl_2

$$2RSNa + S_2Cl_2 \rightarrow R - S - S - S - S - R + 2NaCl,$$

2) из производного хлорбутена и Na_2S_4

$$2RCl + Na_2S_4 \rightarrow R - \underset{\underset{S}{\downarrow}}{S} - \underset{\underset{S}{\downarrow}}{S} - R + 2NaCl,$$

где $R = CH_3 - CX - CH - CH_2 -$.

Для соединений, полученных по первому способу, можно считать доказанной линейную структуру сернистых связей, так как линейная

структура хлористой серы доказана многочисленными исследованиями [25, 26]; в то же время тетрасульфиды, полученные по второму способу (2), очевидно, содержат два атома серы, координационно связанные с двумя другими, находящимися в цепи (исходя из структуры, приписываемой Na_2S_4 и производным, полученным при взаимодействии с ним).

Соединения (1) и (2) отщепляют два атома серы при нагревании со щелочью и, следовательно, этот факт сам по себе не является признаком наличия координационно связанной серы; однако скорость этой реакции значительно больше для тетрасульфида, полученного с Na_2S_4 (рис. 1).

Количественный анализ продуктов реакции позволяет написать следующие уравнения процесса:

1) $2R-S-S-S-S-R + 6NaOH \rightarrow 2R-S-S-R + 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$;

2) $2R-\underset{\underset{S}{\downarrow}}{S}-\underset{\underset{S}{\downarrow}}{S}-R + 6NaOH \rightarrow 2R-S-S-R + 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$.

Получено: дисульфида 90% от теории;
отщепилось всего серы 93,7% от теории;
в виде Na_2S 45,0% от теории;
в виде $Na_2S_2O_3$ 48,5% от теории.

Механизм отщепления от тетрасульфидов серы щелочью можно представить следующим образом: ионы натрия координационно связываются со средними атомами серы в тетрасульфидах, где имеется наибольшая электронная плотность, и уменьшают прочность связи между ними, способствуя тем самым их отрыву. Для соединения, содержащего координационно связанную серу, этот процесс происходит легче, чем для тетрасульфида линейной структуры, где все атомы серы соединены между собой валентными связями. Возможно, что координацией ионов натрия с кислородом объясняется и ускорение распада перекисей в щелочной среде.

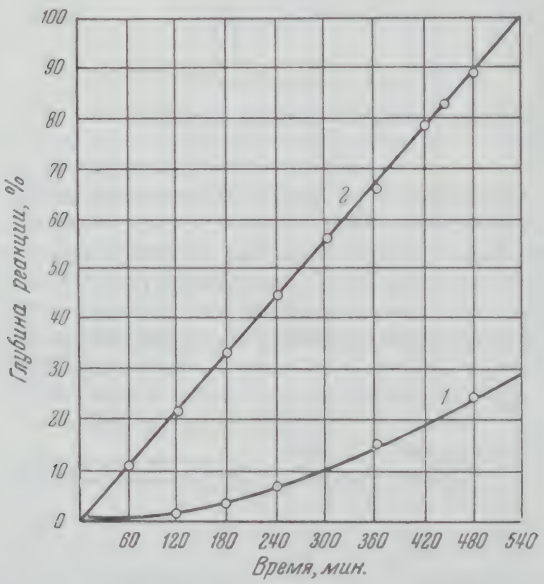


Рис. 1. Скорость взаимодействия со щелочью тетрасульфидов различного строения.

1—линейной структуры; 2—с координационно связанной серой

При замене щелочи на Na_2S реакция протекает в том же направлении (с образованием дисульфида), но со значительно большей скоростью; так, для тетрасульфида линейной структуры за 8 час. она заканчивается полностью, тогда как со щелочью за это же время проходит всего лишь на 25%. Это повышение скорости реакции с Na_2S по сравнению со щелочью, возможно, обусловлено способностью атомов серы в Na_2S координироваться с атомами серы в тетрасульфиде.

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ДИ- И ТЕТРАСУЛЬФИДОВ

Для выяснения того, являются ли реакции ди- и тетрасульфидных соединений радикальными или же ионными, необходимо было выяснить термическую стабильность этих соединений и исследовать характер продуктов их термического распада.

Из сопоставления термической прочности связей C — C, C — S и S — S в молекулах следует, что связь S — S является наименее прочной и наиболее реакционноспособной [3, 4, 9]. Температура распада полисульфидных соединений значительно ниже, чем для соединений, содержащих связи C — C; в большинстве случаев она составляет около 140—150° [4].

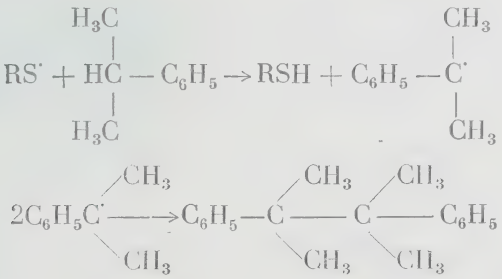
В связи с этим изучение термической стабильности многосернистых соединений проводилось в основном при 140°. Отдельные опыты проводились при более низких температурах.

Термический распад дисульфидов

Термический распад дисульфидов изучался нами при нагревании последних в изопропилбензоле при 145° (в течение 8 час.). Изопропилбензол, как известно, легко вступает в радикальные реакции вследствие смещения электронной плотности к третичному углеродному атому и повышению, благодаря этому, стабильности образующегося радикала. В результате дисульфид R — S — S — R прореагировал с изопропилбензолом на 24% с образованием соответствующего меркаптана (23,5%) и дикумила (22% от теории); 70% дисульфида остались неизмененными.

На основании анализа продуктов реакции можно представить следующую схему процесса:

$$R-S-S-R \rightarrow 2RS^{\cdot}$$



Получение за 8 час. при достаточно высокой температуре всего лишь 23,5% меркаптана свидетельствует о том, что связь S — S в дисульфидах разрывается довольно трудно и что дисульфид представляет собой соединение, обладающее значительной прочностью к термическому воздействию. С другой стороны, способность к отрыву атома водорода свидетельствует о высокой реакционноспособности (нестабильности) этого радикала.

Термический распад тетрасульфидов

Реакция термического распада тетрасульфидов протекает при более низкой температуре, чем для дисульфидов — уже при 70°, хотя скорость ее при этой температуре незначительна (за 8 час. подверглось распаду всего 11% тетрасульфида). Введение инициатора заметно ускоряет реакцию, что говорит о цепном радикальном механизме процесса (рис. 2). Этот

механизм может быть представлен следующим образом: обозначим через $R_1^{\cdot}$ радикал, образующийся при распаде инициатора:

$$R = CH_3 - CX = CH - CH_2 -$$

$$R - S - S - S - S - R + R_1^{\cdot} \rightarrow R - S - R_1 + R - S - S - S^{\cdot}$$

$$R - S - S - S^{\cdot} \rightarrow R - S^{\cdot} + {}^{\cdot}S - S^{\cdot}$$

$$R - S^{\cdot} + R - S - S - S - S - R \rightarrow R - S - S - R + R - S - S - S^{\cdot}$$

$$R - S - S - S^{\cdot} \rightarrow R - S^{\cdot} + {}^{\cdot}S - S^{\cdot} \text{ и т. д.}$$

Бирадикал ${}^{\cdot}S - S^{\cdot}$ способен отрывать водород от молекул растворителя, образуя H_2S

$$^{\cdot}S - S^{\cdot} + 4\ H\!\!\begin{matrix} H_3C \\ \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C - C_6H_5 \rightarrow 2H_2S + 4C_6H_5 - C^{\cdot}\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$2C_6H_5 - C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 - C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - C_6H_5$$

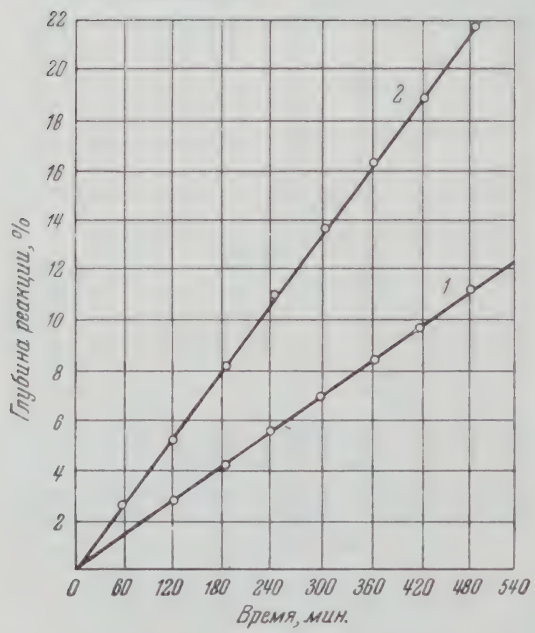


Рис. 2. Кинетика термического распада тетрасульфида (линейного строения) при 70°

1—без инициатора; *2*—с 3% «диниз»

или рекомбинировать с образованием стабильной молекулы S_8.

В изопропилбензоле процесс образования H_2S при взаимодействии с тетрасульфидами происходит настолько активно, что вся отщепляющаяся от тетрасульфида сера выделяется в виде H_2S (93,7%). Радикалы $RS^{\cdot}$ в основном рекомбинируют с образованием дисульфида (84%), а частично (10%) соединяются с радикалами кумила

$$RS^{\cdot} + {}^{\cdot}C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow R - S - C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - C_6H_5$$

При проведении реакции термического распада тетрасульфида в растворе бензола, в котором прочность связи атомов водорода с углеродом значительно больше, чем в изопропилбензоле, было выделено всего лишь

17% сероводорода (от общего количества отщепленной серы) против 93% в случае изопропилбензола. Основная масса серы (73%) в этом процессе выделяется в виде молекулярной серы. Наряду с сероводородом было выделено наибольшее количество (5%) дифенила, образование которого говорит о том, что выделяющаяся при радикальном распаде тетрасульфида сера настолько активна, что частично отрывает водород от бензола. Однако энергия, которую требуется затратить на отрыв водородного атома от бензола, чрезвычайно велика; по этой причине реакция взаимодействия свободных радикалов с бензолом проходит лишь в незначительной степени.

Количественный анализ продуктов термического распада тетрасульфида позволяет сделать вывод о том, что термически это соединение менее устойчиво, чем дисульфид, т. е. подтверждает, что по мере накопления атомов серы в соединении прочность связи между ними значительно уменьшается.

О РАДИКАЛЬНОМ РАСПАДЕ ТИУРАМА

Для выяснения механизма реакций, происходящих между полисульфидами и тиурамом, необходимо было изучить условия распада на радикалы самого тиурама. Мы проводили эту реакцию при температуре 145° в растворе CCl_4 и выделили соединение $(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SCl$ (кристаллы с т. пл. 46—47°), которое могло получиться только при взаимодействии радикала $(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S^{\cdot}$ с CCl_4. Кроме этого соединения, были выделены сероуглерод и соединение, отвечающее, по данным анализа, формуле $(C_2H_5)_2NCl$; образование последнего соединения, очевидно, связано со вторичными реакциями, происходящими между продуктом радикального распада дитиокарбамина и CCl_4 по схеме

$$(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S^{\cdot}\rightarrow(C_2H_5)_2N^{\cdot}+CS_2;$$

$$(C_2H_5)_2N^{\cdot}+CCl_4\rightarrow(C_2H_5)_2NCl+CCl_3^{\cdot}$$

ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ТИУРАМА

При взаимодействии тиурама с основаниями ($NaOH$, NH_4OH) реакция протекает по ионному механизму. В литературе описаны реакции диалкилтиурамдисульфидов с водой и щелочью [28]

$$R-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NHR\xrightarrow[KOH]{H_2O}[RNHCOH]+S+[RNHC-SH]$$

$$\downarrow\quad\|\qquad\qquad\downarrow\quad\|$$

$$H_2O+R-N=C=S\qquad RNH_2+CS_2$$

Аналогично протекает реакция для всех дисульфидов, имеющих подобное строение [29]

$$(C_6H_5-COS)_2+2KOH\rightarrow C_6H_5COSK+S+C_6H_5COOK+H_2O.$$

Для тетразамещенных тиурамдисульфидов в литературе отсутствуют количественные данные об их взаимодействии со щелочью.

Нами было показано, что при взаимодействии тиурама с основаниями ($NaOH$, NH_4OH) происходит образование соответствующего дитиокарбамата (I), тиураммоносульфида (II) и сернистых производных натрия или аммония

$$3\,(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N\,(C_2H_5)_2+6NaOH\rightarrow 2\underset{\underset{\text{(I), 93,1\%}}{\underset{\underset{S}{\|}}{(C_2H_5)_2N-C-S-Na}}}{}+$$

$$+\,2\,\underset{\underset{\text{(II), 88\%}}{\underset{\underset{S}{\|}}{(C_2H_5)_2N-C-S-C}-N\,(C_2H_5)_2}}{}+Na_2S+Na_2SO_3+3H_2O$$

Аммиак при этой реакции ведет себя точно так же, как и щелочь; различие состоит лишь в меньшей скорости взаимодействия соответственно более слабой основности.

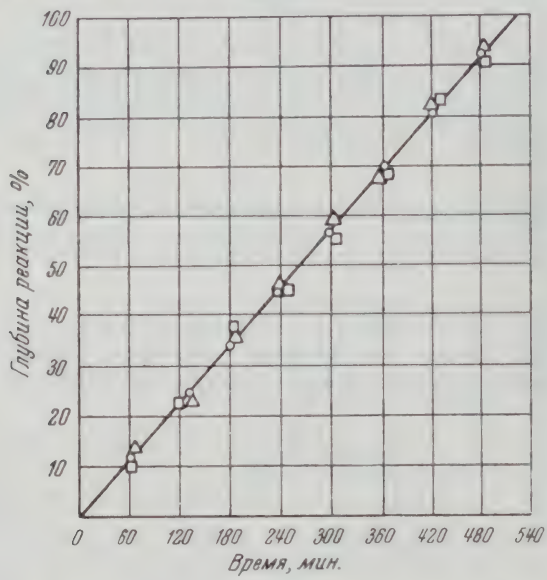


Рис. 3. Влияние инициатора ($K_2S_2O_8$) и ингибитора (неозона Д) на скорость реакции тиурама со щелочью ($t = 60°$).

○—без инициатора и без ингибитора; △—3% $K_2S_2O_8$; □—2% неозона Д

Изучение кинетики этой реакции в присутствии инициатора—персульфата калия—и ингибитора — фенил-β-нафтиламина (неозона Д) — показало, что они не влияют на скорость реакции, что дает основание полагать, что процесс носит ионный характер, а не радикальный (рис. 3).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИ- И ТЕТРАСУЛЬФИДОВ С ТИУРАМОМ

Данные о реакции взаимодействия тиурама с алкильными производными ди- и полисульфидов в литературе отсутствуют.

Реакция взаимодействия дисульфидов с тиурамом изучалась при нагревании указанных соединений в растворе бензола при 100°.

При этом получен только один продукт взаимодействия почти с количественным выходом (94%), что позволяет установить следующую схему процесса:

$$R-S-S-R+(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N\,(C_2H_5)_2\rightarrow 2RS-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N\,(C_2H_5)_2$$

$$R=CH_3-CX=CH-CH_2-$$

Скорость реакции дисульфида с тиурамом значительно больше, чем с изопропилбензолом, — она полностью проходит за 8 час. при 100°. Это

позволяет сделать вывод, что тиурам является более активным акцептором для радикалов RS·, чем изопропилбензол, что вызвано способностью самого тиурама легко распадаться на радикалы и большей стабильностью последних по сравнению с радикалами изопропилбензола.

Вследствие большей реакционной способности тетрасульфидов по сравнению с дисульфидами, реакция между ними и тиурамом протекает при более низкой температуре — при 60°, причем оба тетрасульфида (как линейного строения, так и с координационно связанной серой) дают при этом совершенно одинаковые продукты реакции. Количественное исследование последних позволяет написать следующее уравнение реакции:

$$R-S-S-S-S-R + 2(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2R-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-\underset{\underset{S}{\downarrow}}{S}-\underset{\underset{S}{\downarrow}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$$

(I) (II)

Аналогично протекает реакция для соединения, содержащего координационно связанную серу.

Как видно из написанного, одним из продуктов реакции является тетраэтилтиурамтетрасульфид (II). Образование тиурамполисульфидов как промежуточных продуктов в процессе вулканизации приводится в работах Леви [16], Грайга и Давидсона [30], которые на основании данных радиоактивного анализа приписывают им линейную структуру. Но ни одним из указанных авторов тиурамполисульфиды не были выделены в чистом виде.

Нами из продуктов реакции тетрасульфидов с тиурамом были выделены кристаллы с т. пл. 106—107°, соответствующие, по данным анализа (азот, сера) и молекулярному весу, тиурамтетрасульфиду (II). При обработке щелочью (при 25—30°) он легко отщепляет 2 атома серы, переходя в тиурамдисульфид. Столь легкое отщепление серы заставляет предположить, что она находится не в цепи, как предполагали Грайг и Давидсон, а координационно связана с молекулой тиурамдисульфида. Основанием для таких предположений являются полученные нами данные по кинетике отщепления серы щелочью от тетрасульфидов с линейно и координационно связанной серой (см. рис. 1, стр. 848).

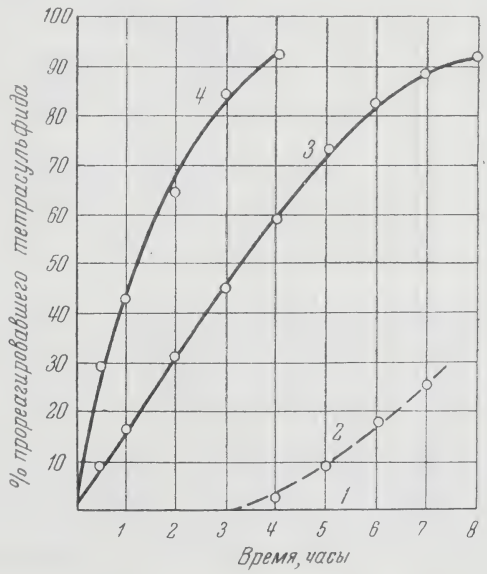


Рис. 4. Влияние инициатора на скорость взаимодействия тетрасульфидов с тиурамом.

1—при полном отсутствии перекисей; *2*—при добавке 1% $K_2S_2O_8$; *3*—без $K_2S_2O_8$ (при наличии перекисей в тетрасульфиде); *4*—при добавке 3% $K_2S_2O_8$

Для выяснения механизма реакции взаимодействия тетрасульфидов с тиурамом и решения вопроса о ионном или радикальном ее характере исследовалось влияние инициаторов и ингибиторов на ход процесса.

Как показывает кривая *1* рис. 4, при проведении опытов с соединениями, не содержащими перекисных групп (свежеприготовленные образцы), реакция их взаимодействия с тиурамом отсутствует, и лишь при введении инициатора 1% $K_2S_2O_8$ начинается активная реакция (пунктирная кривая *2*).

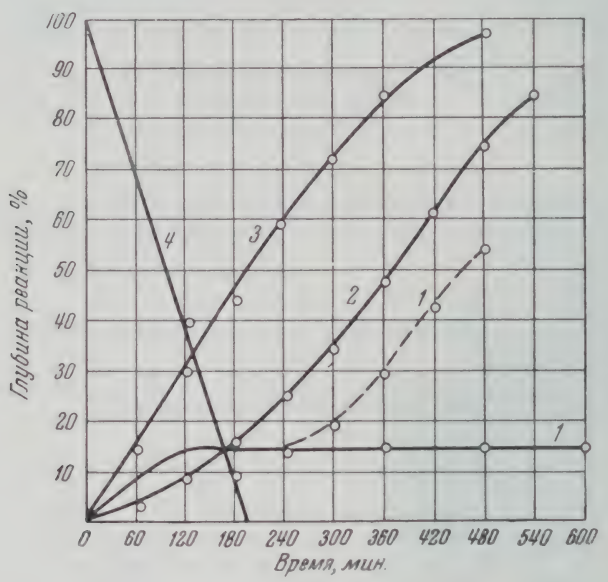


Рис. 5. Скорость взаимодействия тетрасульфида с тиурамом в присутствии неозона Д.

1—в атмосфере азота; *2*—в атмосфере воздуха; *3*—без неозона в азоте; *4*—расход неозона

Повидимому, истинными ускорителями реакции являются образующиеся в результате распада персульфата свободные радикалы. При наличии перекисных групп в самих исходных соединениях (0,018 — 0,038% в образцах, хранившихся в течение месяца) процесс взаимодействия с тиурамом начинается и без дополнительного введения инициатора (кривая *3*, рис. 4). При дополнительном введении инициатора персульфата калия реакция взаимодействия тиурама с тетрасульфидом ускоряется (рис. 4, кривая *4*).

Радикальный механизм реакции взаимодействия тетрасульфида с тиурамом может быть представлен следующим образом:

$R_1^{\cdot}$ — радикал инициатора; $R = CH_3 - CX = CH - CH_2 -$

$$R - S - S - S \vdots S - R + R_1^{\cdot} \rightarrow RSR_1 + R - S - S - S^{\cdot} \rightarrow R - S^{\cdot} + {}^{\cdot}S - S^{\cdot}$$

$$(C_2H_5)_2N - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - S - S - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - N(C_2H_5)_2 + RS^{\cdot} \rightarrow R - S - S - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - N(C_2H_5)_2 +$$

$$+ (C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S^{\cdot}$$

$$(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S^{\cdot} + R-S-S-S-S-R \rightarrow R-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2 +$$

$$+ R-S-S-S^{\cdot}$$

$$R-S-S-S^{\cdot} \rightarrow R-S^{\cdot} + {}^{\cdot}S-S^{\cdot} \text{ и т. д.}$$

Бирадикал $^{\cdot}S-S^{\cdot}$ соединяется с молекулами тиурама, давая тиурамтетрасульфид.

Радикальный механизм реакции взаимодействия тетрасульфидов с тиурамом подтверждается также замедлением ее скорости под влиянием ингибитора — неозона Д (рис. 5).

При проведении реакции между тиурамом и тетрасульфидом, содержащим примеси перекисных соединений, в присутствии неозона Д в среде азота вначале происходит медленный процесс распада, который затем полностью прерывается (рис. 5, кривая *1*). При введении воздуха начинается медленный, постепенно ускоряющийся процесс деструкции тетрасульфида (пунктирная кривая).

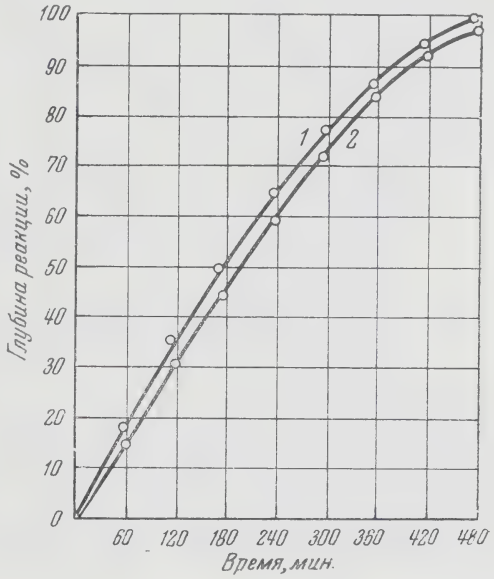


Рис. 6. Скорость взаимодействия тетрасульфидов различного строения с тиурамом (в присутствии щелочи).

1—с координационно связанной серой; *2*—линейной структуры

При взаимодействии тетрасульфида с тиурамом в присутствии щелочи в продуктах реакции тиурамтетрасульфида не обнаружено. Сопоставление кинетических данных отдельных возможных стадий процесса позволяет представить следующую схему реакции: первоначально происходит взаимодействие между тетрасульфидом и тиурамом с образованием продукта рекомбинации и тиурамтетрасульфида; последний реагирует со щелочью, отщепляя 2 атома серы и превращаясь в тиурамдисульфид, который вновь вступает в реакцию с тетрасульфидом

$$R-S-S-S-S-R + 2(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2R-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-\underset{\underset{S}{\downarrow}}{S}-\underset{\underset{S}{\downarrow}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$$

$$\downarrow +6NaOH$$

$$(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2 + 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Такая последовательность в ходе реакций подтверждается полученными данными о кинетике этой реакции: скорость взаимодействия тетрасульфидов различного строения (с линейно и координационно связанной серой) с тиурамом почти одинакова (рис. 6) как в присутствии, так и в отсутствие щелочи (рис. 7), в то время как скорость взаимодействия со щелочью самих тетрасульфидов различна в зависимости от их строения.

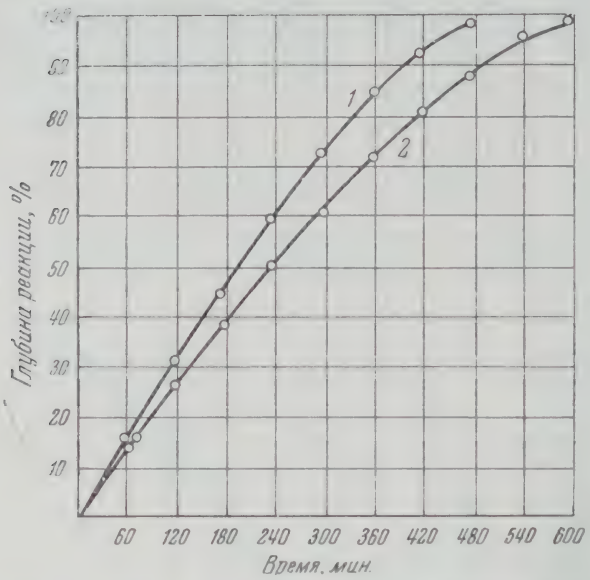


Рис. 7. Влияние щелочи на скорость взаимодействия тетрасульфида с тиурамом.

1—реакции в присутствии NaOH; 2—в отсутствие NaOH

Поскольку при реакции обоих тетрасульфидов с тиурамом в присутствии щелочи не наблюдается заметной разницы в скоростях реакции, можно заключить, что щелочь не участвует в первичной реакции взаимодействия тетрасульфида с тиурамом, а реагирует только с образующимся при этой реакции тиурамтетрасульфидом.

Как показывает рис. 7, скорость взаимодействия тетрасульфидов с тиурамом в присутствии и в отсутствие щелочи почти одинакова, что говорит в пользу предложенного нами механизма реакции, согласно которому первоначально происходит взаимодействие тетрасульфидов с тиурамом, и скорость этого процесса определяет общую скорость реакции (так как взаимодействие тиурамтетрасульфида со щелочью происходит с очень большой скоростью).

РЕАКЦИЯ ТЕТРАСУЛЬФИДОВ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ И ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

При реакции тиурама со щелочью одним из основных продуктов реакции является диэтилдитиокарбамат натрия. Можно было предположить, что при реакции тетрасульфида с тиурамом в присутствии щелочи тиурам также образует дитиокарбамат, и этот последний реагирует с тетрасульфидом.

Для проверки правильности этого предположения была изучена реакция взаимодействия тетрасульфидов с диэтилдитиокарбаматом. На основании анализа продуктов реакции уравнение ее может быть представлено следующим образом:

$$2R-S-S-S-S-R + 6(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa \xrightarrow{3H_2O} (R-S-S-R)_2 +$$

$$+ 2Na_2S + 6CS_2 + Na_2S_2O_3 + 6(C_2H_5)_2NH.$$

Получается соединение $(R-S-S-R)_2$, имеющее удвоенный молекулярный вес дисульфида и, повидимому, сшитую структуру (судя по значительному уменьшению растворимости в бензоле по сравнению с дисульфидами).

Образование этого соединения, повидимому, происходит под влиянием вторичного амина, который образуется при нагревании диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии воды

$$(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-Na+H_2O \rightarrow (C_2H_5)_2NH+NaOH+CS_2.$$

Специальные опыты, проведенные с тетрасульфидами и вторичными аминами (диэтил- и дибутиламины), подтвердили это предположение. Продукт, полученный с дибутиламином, идентичен с соединением, полученным с диэтилдитиокарбаматом натрия, как по молекулярному весу, так и по анализу на содержание серы. Диэтиламин действует более энергично и вызывает более глубокое сшивание: продукт, полученный с ним, нерастворим в бензоле, диоксане и других органических растворителях; содержание серы в нем соответствует таковому в дисульфиде. Очевидно, это соединение представляет собой сочетание трех или большего числа молекул дисульфида. Попытки расщепить это соединение действием тиурама, сероводорода и гидросульфита натрия не дали положительных результатов: очевидно, сшивание происходит не через атомы серы.

РЕАКЦИЯ ТИУРАМА (Т. М. Т. Д.) С ПРОИЗВОДНЫМ, МОДЕЛИРУЮЩИМ ЛИНЕЙНУЮ СТРУКТУРУ КАУЧУКА $R_1-R_2-R_2-R_1$ где $R_1=CH_3-CX=CH-CH_2-$; $R_2=-CH_2-CX=CH-CH_2-$

Для выяснения механизма реакций, протекающих между тиурамом и каучуком в процессах вулканизации или деструкции, необходимо было выяснить условия взаимодействия и направление реакции указанных соединений с тиурамом и характер образующихся продуктов.

Можно было полагать, что тиурам будет преимущественно реагировать с водородом α-метиленовой группы [30].

Вопреки ожиданию было найдено, что происходит распад молекул по диаллильным связям C — C с присоединением дитиокарбаминовых радикалов к концам молекул:

$$R_1-R_2-R_2-R_1+3(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{(I)}{2(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-R_1}+\underset{(II)}{2(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-R_2-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(CH_3)_2}.$$

Первый продукт получается с выходом 94%, второй — 88,5%.

Реакция эта проводилась в растворе бензола при 145° и протекала количественно за 8 час. Первый продукт представляет собой кристаллы с т. пл. 69—70°, второй — некристаллизующуюся смолу. Определения молекулярного веса и данные анализа на содержание серы и азота

хорошо согласуются с предлагаемыми для этих соединений формулами; непредельность соответствует содержанию одной двойной связи в молекуле.

Так как при нагревании до 145° в отсутствие тиурама данное соединение не изменяется, можно предположить, что инициатором в этой реакции является тиурам, распад которого на радикалы под влиянием термического воздействия вызывает разрыв диаллильных связей C — C с последующей рекомбинацией образующихся радикалов. Баланс продуктов по тиураму показывает, что водород α-метиленовых групп не участвует в процессе и что основными центрами реакции являются диаллильные связи C — C.

ВЫВОДЫ

1. На основании данных изучения кинетики взаимодействия со щелочью аллилтетрасульфидов, полученных различными способами, можно сделать вывод о их различном строении: в тетрасульфиде, полученном из меркаптида натрия и S_2Cl_2, вся сера находится в линейной цепи; в соединении, полученном с помощью Na_2S_1, два атома серы координационно связаны с двумя другими, находящимися в цепи.

2. Изучены кинетика термического распада тетрасульфидов, влияние инициаторов на скорость этой реакции и характер образующихся соединений. Главными продуктами распада являются дисульфид и сера; последняя может отрывать водород от молекул растворителя (изопропилбензола) с образованием сероводорода и соответствующих продуктов рекомбинации (дифенила или дикумила). Эти данные подтверждают радикальный механизм распада.

3. Дисульфид при термическом распаде в изопропилбензоле образует меркаптан, что говорит о радикальном механизме процесса. Скорость распада дисульфида значительно меньше, чем тетрасульфида.

4. Исследованы продукты радикального распада тиурама в четыреххлористом углероде. Установлен также количественный состав продуктов реакции тиурама с основаниями и показан ионный механизм этого процесса.

5. При действии тиурама на тетрасульфиды происходит распад последних с отщеплением двух атомов серы и образованием радикала RS; который расщепляет молекулу тиурама по связи — S — S — и присоединяется к дитиокарбаминовому остатку. Перекиси и вещества, образующие свободные радикалы, ускоряют эту реакцию.

6. Взаимодействие тиурама с дисульфидами протекает при более высокой температуре (100°), чем с тетрасульфидами (60°).

7. При действии на тетрасульфиды диэтилдитиокарбамата натрия или вторичных аминов происходит образование сшитых структур. На дисульфиды ни диэтилдитиокарбамат натрия, ни вторичные амины не действуют.

8. Изучена реакция взаимодействия тиурама с соединением, моделирующим линейную структуру каучука, в котором звенья соединены в положении 1,4—1,4:

$$R - CX = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CX - R.$$

Установлено, что в присутствии тиурама при 145—150° происходит расщепление этого соединения по диаллильным связям, с присоединением дитиокарбаминовых остатков по месту разрыва.

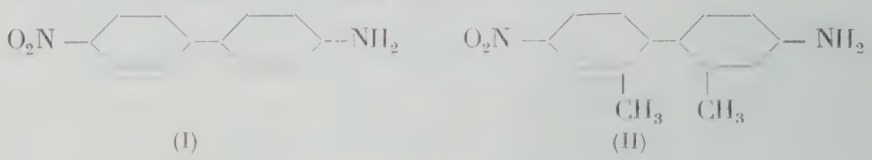
ЛИТЕРАТУРА

1. G. F. Bloomfield. J. Polym. Sci., **1**, 111 (1946).
2. J. C. Patrick. Trans. Far. Soc., **32**, 347 (1936).
3. E. H. Farmer, F. W. Shipley. J. Polym. Sci., **1**, 293 (1946).
4. G. F. Bloomfield. J. Chem. Soc., 1547 (1947).
5. Zapp, Decker. J. Polym. Sci., **6**, 331 (1951).
6. Е. Н. Гурьянова, Я. К. Сыркин, Л. С. Кузина. ДАН СССР, **86**, 1, 107 (1952).
7. E. H. Farmer. Trans. Far. Soc., **38**, 356 (1942).
8. A. Schönberg. Ber., **65**, 1864 (1932); **66**, 237, 1932 (1933).
9. K. Ziegler, K. Gänicke. Ann., **551**, 213 (1942).
10. Dickey, Ralei. Ind. Eng. Chem., 1673 (1949).
11. Л. Паулинг. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947, стр. 61.
12. Б. Догадкин, З. Тарасова. ДАН СССР, **85**, 5, 1069 (1952).
13. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М.—Л., ОНТИ, 1935, стр. 401.
14. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **62**, 225 (1940); **64**, 2205 (1947).
15. Е. Н. Гурьянова, Я. К. Сыркин, Л. С. Кузина. ДАН СССР, **85**, 5, 1021 (1952).
16. Levi. Gazz. chim. ital., **61**, 373 (1931).
17. R. Fanelli. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4016 (1950).
18. O. Foss. Acta Chem. Scand., **4**, 404 (1950).
19. J. F. Trotter, H. W. Thompson. J. Chem. Soc., 481 (1946).
20. J. Donohue, V. Schomaker. J. Chem. Phys., **16**, 92 (1948).
21. Vogel-Högler. Acta Phys. Austriaka, **1**, 311 (1948).
22. Kishner, Gorin, Smyth. J. Am. Chem. Soc., **72**, 477 (1950).
23. Westlake, Laquer, Smyth. J. Am. Chem. Soc., **72**, 436 (1950).
24. Bezzi. Gazz. chim. ital., **65**, 693 (1935).
25. Koch. J. Chem. Soc., 394 (1949).
26. K. J. Palmer. J. Am. Chem. Soc., **60**, 2360, 2872 (1938).
27. Parker. India Rubber J., **108**, 387 (1948).
28. E. Fromm. Ann., **348**, 146 (1906).
29. E. Fromm. Ber., **40**, 2862 (1907).
30. D. Craig, W. L. Davidson, A. E. Juve. J. Polym. Sci., **6**, 177 (1951); D. Craig, A. F. Juve, W. L. Davidson, W. L. Semon, D. C. Hay. J. Polym. Sci., 8, 326 (1952).

Л. М. ЛИТВИНЕНКО и А. И. ГРЕКОВ

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2,2′-ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-4′-НИТРОБИФЕНИЛА

В первом сообщении этой серии [1] мы описали результаты своих опытов по изучению кинетики реакции 4-амино-4′-нитробифенила (I) и 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметилбифенила (II)



(I) (II)

с *п*-нитробензоилхлоридом в бензольном растворе и показали, что взаимодействие нитро- и аминогруппы в 4-амино-4′-нитробифениле значительно ослабляется при введении метильных групп в 2,2′-положения этой молекулы. Была установлена связь между этим явлением и теми изменениями в пространственной конфигурации молекулы, которые происходят под влиянием алкильных радикалов, ограничивающих внутреннее вращение ароматических ядер в бифениле.

В настоящей работе изучался тот же вопрос, но круг исследуемых здесь реакций значительно расширен, что позволяет более основательно подтвердить сделанные ранее выводы и в ряде случаев развить и расширить их. В частности, представляло интерес выяснить, как структурные изменения у производных бифенила будут проявляться в реакциях с ацилирующими агентами, обладающими различной реакционной способностью.

В качестве модельных реакций были выбраны реакции ацилирования аминогруппы бензоилхлоридом, *п*-нитробензоилхлоридом и ацетилхлоридом в бензольном растворе. Объектами исследования являлись анилин, *п*-нитроанилин, 4-аминобифенил, 4-амино-4′-нитробифенил и 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметилбифенил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворителем во всех опытах служил сухой бензол. Реакция в данном случае протекает в две стадии:

$$ArCOCl + Ar_1NH_2 \rightarrow ArCONHAr_1 + HCl;$$

$$Ar_1NH_2 + HCl \rightarrow Ar_1NH_2 \cdot HCl.$$

Это выражается следующим суммарным уравнением:

$$ArCOCl + 2Ar_1NH_2 \rightarrow ArCONHAr_1 + Ar_1NH_2 \cdot HCl.$$

Таким образом, одна молекула хлорангидрида связывает две молекулы амина. Значительно более медленная первая стадия определяет второй порядок всей реакции.

В данной работе применялась недавно разработанная нами методика исследования кинетики ацилирования, состоящая в том, что реакция в нужный момент прерывается вливанием в смесь реагирующих веществ метанольного раствора аммиака, после чего потенциометрическим титрованием нитритом натрия определяется непроацилированный амин.

Концентрация амина всегда была ровно вдвое больше концентрации хлорангидрида, причем в реагирующей смеси в начальный момент находилось такое количество амина, которое соответствовало 10 мл 0,01 н. раствора нитрита натрия.

Константы скорости рассчитывались по следующей формуле [1]:

$$k = \frac{1}{2\beta t}\left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right), \qquad (1)$$

где a и x — соответственно начальная концентрация хлорангидрида и количество вступившего в реакцию хлорангидрида, моль/л; t — время в сек. и β — поправка на термическое расширение бензола. Измерения скорости реакций производились при 25 и 50°.

Оценка точности вычисленных значений констант скоростей производилась, как и ранее [1], с помощью метода математической статистики [2].

Путем специально поставленных опытов было найдено, что константа скорости с разбавлением практически не меняется. Так, например, для реакции 4-амино-4′-нитробифенила с ацетилхлоридом при $a = 0{,}0025$ $k_{25°} = 0{,}114$, а при $a = 0{,}00125$ $k_{25°} = 0{,}112$. В случае всех других исследованных нами в этом отношении реакций наблюдалось такое же постоянство констант.

Энергия активации и предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса вычислялись по формулам

$$E = \frac{4{,}575 \log \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}; \qquad (2)$$

$$\log pz = \frac{T_2 \log k_2 - T_1 \log k_1}{T_2 - T_1}. \qquad (3)$$

Из уравнения [3] для значения константы скорости, выведенного для реакций в растворах с помощью теории активного комплекса, получена рабочая формула для подсчета энтропии активации

$$\Delta S^{\neq} = -49{,}49 + 4{,}575 \log \frac{k}{T} + \frac{E}{T}. \qquad (4)$$

Для $\Delta S^{\neq}$ приводятся средние значения, полученные путем поочередной подстановки в (4) обоих значений температур и соответствующих им констант.

Ввиду того что в данной работе использована более совершенная методика измерения скорости реакций, чем та, которая описана в предыду-

щем сообщении, а также в связи с тем, что опыты проводились теперь при других температурах, исследование кинетики реакций между 4-амино-4'-нитробифенилом и его диметильным производным с *п*-нитробензоилхлоридом было повторено. Если константы скоростей для этих реакций, полученных в настоящей работе при 25°, пересчитать на 30°, расхождение с данными предыдущего сообщения [1] не превышают 10—15%. Однако различия в значениях энергий активаций здесь более существенны. Это следует объяснить тем, что методика измерения скоростей реакций, использованная в прежней работе, менее точна, особенно при повышенных температурах вследствие становящегося заметным в ряде случаев отрицательного влияния на результаты определений увеличения растворимости в бензоле хлоргидрата исследуемого амина, по количеству осадка которого мы ранее [1] судили о ходе реакции.

Полученные числовые данные для каждой из исследованных реакций собраны в таблицах 1—11, в которых приняты следующие обозначения: t_i — промежуток времени, через который производилось определение констант скоростей; $\overline{k_i}$ — средняя величина константы скорости для данного промежутка времени при числе измерений n_i; k — среднее значение константы скорости для всех Σn_i определений. В табл. 1—11 во втором столбце приводятся средние значения выхода продуктов реакции для числа измерений n_i.

В табл. 12 сведены результаты по кинетике всех исследованных в настоящей работе реакций, а также значения некоторых величин, полученных нами ранее и заимствованных из литературы.

Значения E, pz и $\Delta S^{\neq}$, приводимые в таблицах, вычислялись с использованием неокругленных средних значений констант скоростей.

Таблица 1

Кинетика реакции 4-аминобифенила с бензоилхлоридом

$a = 0{,}005$

Температура 25°				Температура 50°			
t_i, мин.	Выход, %	$\overline{k_i}$, л·моль$^{-1}$× ×сек.$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\overline{k_i}$, л·моль$^{-1}$× ×сек.$^{-1}$	n_i
11	29,0	0,06164	3	3	21,5	0,1579	3
18	40,7	0,06353	3	5	28,2	0,1361	3
25	46,9	0,05881	3	10	45,8	0,1460	3
37	57,6	0,06125	2	17	56,2	0,1302	3
60	67,2	0,05684	3	26	66,3	0,1306	3
$k_{25°} = 0{,}060 \pm 0{,}001$				$k_{50°} = 0{,}140 \pm 0{,}006$			

$E = 6500$ кал. моль$^{-1}$;
$pz = 3{,}2 \times 10^3$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$\Delta S^{\neq} = -44{,}5$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Таблица 2

Кинетика реакции 4-амино-4′-нитробифенила с бензоилхлоридом

$a = 0{,}005$

Температура 25°				Температура 50°			
t_i, мин.	Выход, %	$\overline{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек.$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\overline{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек.$^{-1}$	n_i
35	21,8	0,01326	3	15	21,3	0,03104	3
60	30,5	0,01219	3	30	31,8	0,02686	3
120	45,3	0,01150	3	50	42,5	0,02554	3
180	56,0	0,01178	3	80	57,8	0,02883	3
330	70,6	0,01216	3	150	67,3	0,02372	3
$k_{25°} = 0{,}0122 \pm 0{,}003$				$k_{50°} = 0{,}027 \pm 0{,}001$			

$E = 6200$ кал. моль$^{-1}$;
$pz = 4{,}1 \times 10^2$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$\Delta S^{\ddagger} = -48{,}7$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Таблица 3

Кинетика реакции 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметилбифенила с бензоилхлоридом

$a = 0{,}005$

Температура 25°				Температура 50°			
t_i, мин.	Выход, %	$\overline{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\overline{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
15	24,6	0,03624	3	10	36,8	0,1003	3
25	37,4	0,03982	2	15	45,9	0,0978	2
40	48,3	0,03897	2	20	55,4	0,1073	3
60	55,3	0,03434	4	30	64,0	0,1024	3
100	67,1	0,03403	3	45	73,4	0,1075	3
$k_{25°} = 0{,}036 \pm 0{,}001$				$k_{50°} = 0{,}103 \pm 0{,}002$			

$E = 8100$ кал·моль$^{-1}$;
$pz = 3{,}0 \times 10^4$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$\Delta S^{\ddagger} = -40{,}1$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Таблица 4

Кинетика реакции 4-аминобифенила с *п*-нитробензоилхлоридом

$a = 0,0025$

Температура 25°				Температура 50°			
t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
5	44,9	0,5437	3	3	47,5	1,041	2
7	52,9	0,5344	3	4	54,9	1,051	3
10	60,2	0,5036	3	5	62,7	1,164	3
15	70,4	0,5283	3	6	66,0	1,118	3
20	76,9	0,5542	3	7	69,6	1,144	3
$k^1_{25°} = 0,53 \pm 0,01$				$k_{50°} = 1,11 \pm 0,02$			

$E = 560$ кал·моль$^{-1}$;
$pz = 6,9 \times 10^3$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$\Delta S^{\neq} = -43,0$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

[1] Измеренное значение константы скорости хорошо совпадает с ранее вычисленным [1] по известному уравнению Хаммета [8] и равным 0,55.

Таблица 5

Кинетика реакции 4-амино-4′-нитробифенила с *п*-нитробензоилхлоридом

$a = 0,0025$

Температура 25°				Температура 50°			
t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
20	23,4	0,05089	3	10	26,8	0,1263	3
30	30,7	0,04938	3	20	40,4	0,1172	3
50	44,5	0,05339	5	30	48,7	0,1094	3
80	55,0	0,05097	3	45	60,3	0,1167	3
120	63,1	0,04794	3	65	69,7	0,1224	3
$k_{25°} = 0,051 \pm 0,001$				$k_{50°} = 0,118 \pm 0,003$			

$E = 6500$ кал·моль$^{-1}$;
$pz = 3,0 \times 10^3$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$\Delta S^{\neq} = -44,7$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Таблица 6

Кинетика реакции 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметилбифенила с *п*-нитробензоилхлоридом

$a = 0,0025$

Температура 25°				Температура 50°			
t_i, мин.	Выход, %	$\overline{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\overline{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
10	26,8	0,1219	3	6	39,2	0,3706	2
15	36,2	0,1262	2	8	44,7	0,3492	2
30	48,9	0,1065	2	10	54,4	0,4119	2
50	63,0	0,1121	3	15	62,2	0,3871	3
80	70,6	0,1000	2	20	70,2	0,4107	2
$k_{25°}=0,114\pm0,006$				$k_{50°}=0,39\pm0,02$			

$E=9300$ кал·моль$^{-1}$;
$pz=7,8\times10^5$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$\Delta S^{\neq}=-33,6$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Таблица 7

Кинетика реакции анилина с ацетилхлоридом

$a = 0,00125$

Температура 25°			
t_i, мин.	Выход, %	k_i, л.моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
4	42,1	1,209	3
6	49,7	1,098	3
10	63,3	1,152	3
15	72,8	1,190	3
20	77,5	1,150	3
$k_{25°}=1,16\pm0,02$			

Таблица 8

Кинетика реакции *n*-нитроанилина с ацетилхлоридом

$a = 0,005$

Температура 25°			
t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
120	10,7	0,001670	2
240	17,4	0,001460	3
480	28,4	0,001375	3
720	39,4	0,001503	3
1260	52,9	0,001485	4
$k_{25°} = 0,00149 \pm 0,00005$			

Таблица 9

Кинетика реакции 4-аминобифенила с ацетилхлоридом

$a = 0,00125$

Температура 25°				Температура 50,2°			
t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
4	42,4	1,225	2	3	47,5	2,081	2
6	47,0	0,9821	3	4	58,0	2,353	3
10	61,4	1,060	3	5	60,6	2,129	2
15	70,8	1,078	3	6	67,1	2,345	3
20	74,7	0,9865	3	8	71,1	2,121	3
$k_{25°} = 1,06 \pm 0,05$				$k_{50,2°} = 2,22 \pm 0,09$			

$E = 5700$ кал·моль$^{-1}$;
$pz = 1,5 \times 10^4$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$S\Delta^{\neq} = -41,5$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$

Таблица 10

Кинетика реакции 4-амино-4′-нитробифенила с ацетилхлоридом

$a = 0,00125$

Температура 25°				Температура 50°			
t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
20	25,8	0,1164	3	10	31,0	0,3114	3
30	32,4	0,1071	3	20	45,1	0,2831	3
50	46,8	0,1174	3	30	58,3	0,3191	3
80	57,9	0,1146	2	45	68,5	0,3343	3
120	65,5	0,1057	3	65	72,1	0,2749	3
$k_{25°}=0,112\pm0,004$				$k_{50°}=0,30\pm0,01$			

$E=7700$ кал·моль$^{-1}$;
$pz = 4,6\times10^4$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$\Delta S^{\neq}=-39,3$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Таблица 11

Кинетика реакции 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметилбифенила с ацетилхлоридом

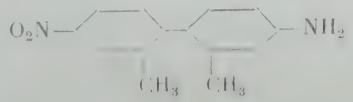
$a = 0,00125$

Температура 25°				Температура 50,2°			
t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i	t_i, мин.	Выход, %	$\bar{k}_i$, л·моль$^{-1}$× ×сек$^{-1}$	n_i
10	32,1	0,3156	3	3	44,6	1,852	2
15	43,0	0,3224	3	4	50,2	1,742	3
20	51,3	0,3512	3	5	56,7	1,810	5
30	61,2	0,3506	3	7	63,7	1,731	3
50	71,7	0,3384	3	10	71,6	1,742	3
$k_{25°}=0,336\pm0,009$				$k_{50,2°}=1,77\pm0,03$			

$E=12600$ кал·моль$^{-1}$;
$pz = 6,2\times10^8$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$;
$\Delta S^{\neq}=-20,4$ кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Таблица 12

Сводные данные по кинетике ацилирования аминов хлорангидридами [1]

Амин	Хлорангидрид	k_{20}[1]	k_{50}[2]	E	p	$\Delta S^{\neq}$
	C_6H_5COCl	0,075±0,002 [2]		7350 [7]		
	$O_2NC_6H_4COCl$	0,581 [7]		5900 [7]		
	CH_3COCl	1,16±0,02				
	C_6H_5COCl	0,0000421 [8]		11800 [8]		
	$O_2NC_6H_4COCl$	0,000097 [7]		10400 [7]		
	CH_3COCl	0,00149±0,00005				
	C_6H_5COCl	0,060±0,001	0,140±0,006	6500	$3,2\times10^3$	−44,5
	$O_2NC_6H_4COCl$	0,53±0,01	1,11±0,02	5600	$6,9\times10^3$	−43,0
	CH_3COCl	1,05±0,05	2,22±0,09**	5700	$1,5\times10^4$	−41,5
	C_6H_5COCl	0,0122±0,0003	0,027±0,001	6200	$4,1\times10^2$	−48,7
	$O_2NC_6H_4COCl$	0,051±0,001	0,118±0,003	6500	$3,0\times10^3$	−44,7
	CH_3COCl	0,112±0,004	0,30±0,01	7700	$4,6\times10^4$	−39,3
	C_6H_5COCl	0,036±0,001	0,103±0,002	8100	$3,0\times10^4$	−40,1
	$O_2NC_6H_4COCl$	0,114±0,006	0,39±0,02	9300	$7,8\times10^5$	−33,6
	CH_3COCl	0,336±0,009	1,77±0,03**	12600	$6,2\times10^8$	−20,4

[1] Размерности величин те же, что в табл. 1—11.
[2] Константа измерена при температуре 50,2°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных, приведенных в табл. 12, следует, что хлорангидриды по их реакционной способности можно расположить в следующий ряд: ацетилхлорид > *n*-нитробензоилхлорид > бензоилхлорид, причем изменения в строении хлорангидридов значительно меньше сказываются на их реакционной способности, чем это наблюдается в ряду аминов. Так, например, введение нитрогруппы в молекулу анилина в тысячи раз изменяет скорость ацилирования, тогда как сравнение констант скоростей реакций бензоилхлорида, *n*-нитробензоилхлорида и ацетилхлорида с анилином, а также с другими аминами показывает, что здесь скорость реакции меняется всего в несколько раз (ср. [5, 6]).

Сравнение констант скоростей ацилирования при переходе от анилина к 4-аминобифенилу показывает, что фенильная группа, как пара-заместитель в бензольном ядре, обнаруживая свое слабое электроотрицательное действие, весьма незначительно изменяет реакционную способность ароматической аминогруппы. Это ясно проявляется в реакциях со всеми тремя ацилирующими агентами.

При сравнении констант скоростей ацилирования 4-аминобифенила и 4-амино-4′-нитробифенила видно, что влияние нитрогруппы через систему двух бензольных колец в бифениле проявляется достаточно сильно, так как здесь наблюдается уменьшение скорости реакции в 5 раз при ацилировании бензоилхлоридом и в 10 раз в случае реакций с двумя другими хлорангидридами. Таким образом, можно сделать вывод, что передача взаимодействия заместителей через систему бифенила резче обнаруживается в случае быстро идущих реакций. Однако если сравнить константы скорости ацилирования 4-амино-4′-нитробифенила и *n*-нитроанилина, то видно, что влияние нитрогруппы на аминогруппу при их разъединении двумя бензольными кольцами значительно слабее, чем при разъединении одним кольцом (в 75 раз в случае реакций с ацетилхлоридом, почти в 300 раз для реакций с бензоилхлоридом и более чем в 500 раз для реакций с *n*-нитробензоилхлоридом). Такое различие реакционной способности у аналогичных производных бензола и бифенила мы объяснили [1] некопланарным расположением фенильных колец в молекуле бифенила.

При переходе от 4-амино-4′-нитробифенила к 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметилбифенилу в реакциях с каждым из трех хлорангидридов всегда наблюдается заметное увеличение скорости ацилирования. Различия в реакционной способности этих аминов становятся особенно заметными, если сравнивать константы скоростей при температуре 50°; так, например, в этом случае скорость реакции с ацетилхлоридом увеличивается почти в 6 раз. Это объясняется пространственным взаимодействием 2,2′-метильных групп, ограничивающих внутреннее вращение ароматических ядер в 4-амино-4′-нитробифениле и обусловливающих тем самым ослабление влияния нитрогруппы на аминогруппу через систему двух фенильных колец [1].

Тот факт, что константы скорости ацилирования 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметилбифенила явно меньше соответствующих величин для реакций 4-аминобифенила с теми же хлорангидридами, является убедительным доказательством все еще достаточно заметного здесь проявления влияния нитрогруппы на аминогруппу даже при условии пространственных препятствий, создаваемых метильными группами в системе бифенила.

Введение метильных групп в 2,2′-положения молекулы 4-амино-4′-нитробифенила не только является причиной значительного увеличения

константы скорости ацилирования, но и приводит к существенным изменениям энергии активации, предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса и энтропии активации. Особый интерес представляет то, что с ростом скорости реакции под влиянием заместителей энергия активации не уменьшается, как этого следовало бы ожидать в данном случае, а, наоборот, увеличивается. Такое своеобразие в свойствах производных бифенила, резко отличающее их в этом отношении от аналогичных производных бензола, также тесно связано со спецификой строения молекулы бифенила, состоящей в том, что в бифениле имеет место заторможенное внутреннее вращение ароматических ядер вокруг межядерной связи.

Подробный анализ этого вопроса был дан нами уже раньше [1]. Здесь уместно только отметить, что при сравнении результатов реакций рассматриваемых аминов с различными хлорангидридами наблюдается более резкое возрастание энергий активаций с увеличением реакционно і способности хлорангидрида.

Специфика структурных особенностей указанных производных бифенила находит свое отражение и в том, что при их ацилировании фактор *pz* и энтропия активации также претерпевают значительные изменения при переходе от одного соединения к другому, причем, чем более реакционноспособен хлорангидрид, тем эти изменения проявляются резче.

Рассмотренные выше результаты кинетического изучения реакций ацилирования 4-амино-4′-нитробифенила находятся в противоречии с известным правилом, подтвержденным многими примерами, согласно которому замещение вдалеке от точки реакции влияет на скорость реакции таким образом, что изменяется только энергия активации; фактор же *pz* а, значит, и энтропия активации при этом остаются почти постоянными [7]. Это правило имеет самое широкое приложение к реакциям различных пара- и мета-производных бензола [8], в том числе к реакциям ацилирования ароматических аминов [5, 9]. В изученном нами случае замещение также производится не вблизи от точки реакции, однако названное правило здесь явно неприменимо.

При рассмотрении экспериментальных данных следует обратить внимание на тот факт, что для реакций как 4-амино-4′-нитробифенила, так и его диметильного производного с различными ацилирующими агентами значения энергий активации в случае реакций одного и того же амина с увеличением реакционной способности хлорангидрида тоже имеют тенденцию к увеличению, хотя следовало бы и здесь ожидать обратного изменения этих величин. Эта «аномальность» также, повидимому, связана с наличием заторможенного внутреннего вращения в системе бифенила, разъединяющей две такие группировки, как нитро- и аминогруппа. Наряду с этим здесь имеет место постепенное увеличение значений величин *pz* и энтропий активации. Следует отметить, что при ацилировании различными хлорангидридами анилина и *n*-нитроанилина наблюдается «нормальное» изменение энергий активации по мере увеличения реакционной способности хлорангидрида (ср. с [5]). То же наблюдается при ацилировании разными хлорангидридами 4-аминобифенила, для молекулы которого само по себе наличие заторможенного внутреннего вращения не должно в значительной мере сказаться на ее реакционной способности вследствие чрезвычайно слабого электроноакцепторного влияния второго фенильного кольца. Поэтому кинетика реакции ацилирования 4-аминобифенила во всем сходна с таковой для анилина.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакции ацилирования анилина, *n*-нитроанилина, 4-аминобифенила, 4-амино-4′-нитробифенила и 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметилбифенила бензоилхлоридом, *n*-нитробензоилхлоридом и ацетилхлоридом в бензольном растворе.

2. Показано, что наличие 2,2′-метильных групп в молекуле бифенила, ограничивающих внутреннее вращение ароматических ядер, обусловливает значительное ослабление взаимодействия нитро- и аминогруппы, находящихся в 4,4′-положениях той же молекулы.

3. Полученные в этой работе экспериментальные данные подтверждают высказанные прежде [1] соображения о том, что заторможенное внутреннее вращение ароматических ядер в молекуле бифенила вокруг межядерной связи и некопланарное строение этой молекулы являются причиной своеобразия реакционной способности нитроаминопроизводных бифенила в отличие от аналогичных производных бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков. Укр. хим. журн., **20**, 194 (1954).
2. Н. П. Комарь. Журн. анал. химии, **7**, 325 (1952).
3. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948, стр. 402.
4. L. Hammett. Physical Organic Chemistry, New York — London, 1940, стр. 186.
5. E. Williams, C. Hinshelwood. J. Chem. Soc., 1079 (1934).
6. W. Newling, L. Staveley, C. Hinshelwood. Trans. Far. Soc., **30**, 597 (1934).
7. Г. Б. Ватсон. Усп. химии, **9**, 916 (1940)
8. А. А. Ремик. Электронные представления в органической химии. М., ИЛ, 1950, стр. 230.
9. C. Cullis, F. Stubbs. Bull. Soc. chim., 459 (1949).

С. В. ЗАВГОРОДНИЙ

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОЛЕФИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА СПОСОБНОСТЬ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ПРИСОЕДИНЯТЬ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО БОРА

Реакция присоединения карбоновых кислот к олефинам, открытая Д. П. Коноваловым [1] 65 лет назад, несмотря на свою простоту, широкую сырьевую базу и большое практическое значение образующихся продуктов — сложных эфиров, до наших исследований оставалась плохо изученной даже в лабораторных условиях. Не установлена была химическая активность в ряду олефинов по отношению к органическим кислотам, а также активность кислот по отношению к олефинам. Реакция изучалась главным образом на примерах присоединения уксусной и хлоруксусной кислот к третичным олефинам. Оригинальные исследования по присоединению карбоновых кислот к вторичным и замещенным олефинам отсутствовали. По патентным сведениям, выход эфиров в лучших случаях составлял 20—30% теоретического. Такое состояние вопроса и послужило основанием для нас заняться систематическим изучением реакции карбоновых кислот с непредельными соединениями.

Основной задачей исследования являлось найти катализатор, который, с одной стороны, обладал бы высокой каталитической активностью эфирообразования, а, с другой стороны, был бы слабым полимеризующим агентом непредельных соединений. С этой целью на пример реакции псевдобутилена с уксусной кислотой мы испытали значительное число соединений в качестве катализаторов. В результате было найдено, что наиболее эффективным катализатором этерификации является фтористый бор.

Для наших целей особенно удобным оказался этилэфират фтористого бора, в присутствии которого эфиры можно получать с выходом 60—95% теоретического. Катализатор $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ применен нами впервые и по своей каталитической активности не отличается от свободного BF_3 и его соединения с уксусной кислотой. Но, в отличие от последних, этилэфират фтористого бора обладает более слабым полимеризующим действием в отношении олефинов; он просто и легко получается в чистом виде в обычной стеклянной аппаратуре.

Изучение скорости реакции присоединения кислот к непредельным соединениям проводилось двумя методами.

Первый метод. В серию, состоящую из 10—12 пробирок, вносились отвешенные кислота, катализатор и олефин. Пробирки запаивались и оставлялись при комнатной температуре или нагревались в термостате. Через 1, 2, 3, 4, 8 и так далее часов две пробирки вынимались, вскры-

вались при охлаждении, содержимое их разбавлялось до 100 мл водой или спиртом (в случае плохой растворимости кислоты в воде) и две порции по 10—20 мл титровались 0,1 н. раствором едкого бария в присутствии фенолфталеина. По убыли кислоты вычислялся выход эфира. При этом принималось, что весь едкий барий, пошедший на титрование, за вычетом израсходованного на нейтрализацию катализатора, идет на титрование не вступившей в реакцию кислоты. Подобный метод ранее применялся Д. П. Коноваловым.

Второй метод. В колбу вносились отвешенные количества реагентов и катализатора. Определялась начальная кислотность смеси путем титрования едким барием двух проб по 1 мл. Колба закрывалась, и смесь нагревалась или оставлялась при комнатной температуре. Через каждые 1, 2, 4, 8 и так далее часов, как и вначале, отбирались пробы, определялась кислотность смеси и по убыли кислоты рассчитывался выход эфира. Первым методом изучалась скорость реакции присоединения кислот к легколетучим олефинам, например к псевдобутилену, или в случае плохой взаимосмешиваемости реагентов. Во всех других случаях применяли второй метод.

Выходы эфиров, рассчитанные на основании данных титрования, контролировались весовыми количествами образующихся эфиров. Обычно они совпадали. В ряде случаев реакция изучалась только препаративными опытами.

Изучена реакция 18 непредельных соединений с 13 карбоновыми кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. На большом экспериментальном материале установлены следующие положения.

1. Олефины присоединяют органические кислоты в присутствии этилэфирата фтористого бора с образованием алкиловых эфиров соответствующих кислот. Олефины с различно гидрогенизированными атомами углерода при двойной связи типа α-бутилена присоединяют кислоты по правилу Марковникова и образуют сложные эфиры по реакции: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2 + RCOOH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)OCOR$.

Олефины с двумя равноценно гидрогенизированными атомами углерода при двойной связи, например β-амилен, присоединяют кислоты главным образом по правилу Зайцева — Вагнера, т. е. таким образом, что кислотный остаток идет к ненасыщенному атому углерода, стоящему ближе к метильному радикалу. Так, β-амилен с карбоновыми кислотами образует эфир, который при омылении дает пентанол-2 (90%) и небольшое количество (10%) пентанола-3. Реакцию можно представить так:

$$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 + RCOOH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)OCOR.$$

2. Химическая активность в ряду нормальных олефинов в отношении кислот возрастает от этилена к бутиленам, затем снова начинает падать к β-амилену и β-гексилену. Наиболее инертен к присоединению кислот *этилен*. В газообразном состоянии он очень плохо взаимодействует с кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Даже с такой сильной кислотой, как бромуксусная, в растворителе дихлорэтане при 40—50° этилбромацетат получается с выходом 8% теоретического.

Из трех бутиленов наиболее высокой химической активностью обладает *изобутилен*, но он легко полимеризуется в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Поэтому при 50 и 97° вместо ожидаемых эфиров образуются маслообразные полимеры изобутилена. При комнатной температуре изобутилен с уксусной кислотой в течение 2 час. образует трет. бутилацетат с выходом 56% теоретического. Такой выход эфира остается в течение нескольких

часов, затем начинает падать и к 24 час. вследствие диссоциации эфира снижается до 25%. За изобутиленом по активности следует *псевдобутилен*. Этот углеводород в ряду нормальных олефинов наиболее активен к присоединению кислот. Нагревание его с уксусной и бензойной кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в течение 24 час. при 97° дает втор. бутиловый эфир этих кислот с выходом 66 и 89% соответственно. Нагревание с трихлоруксусной кислотой при 97° в течение 2 час. дает втор. бутилтрихлорацетат с выходом 91%.

α-Бутилен по своей активности немногим отличается от псевдобутилена и со всеми кислотами дает тоже втор. бутиловые эфиры соответствующих кислот, но с более низкими выходами. Характер присоединения уксусной кислоты к этим двум нормальным бутиленам при одинаковых температурах имеет много общего. При 50° выход втор. бутилацетата непрерывно возрастает, не достигая максимума в течение 48 час. При 97° реакция эфирообразования вначале идет быстро, затем замедляется, выход втор. бутилацетата достигает 48% для α-бутилена в течение 8 час. и 62% для псевдобутилена в течение 19 час. и остается таким на протяжении 24 час.

β-Амилен химически менее активен, чем бутилены. Присоединение к нему карбоновых кислот протекает труднее, и эфиры получаются с более низкими выходами при соответствующих условиях. Особых отличий в реакциях с β-амиленом, выделенным из кубовых остатков производства дивинила по способу Лебедева и полученным дегидратацией пентанола-2, не обнаруживается. Однако β-амилен, выделенный из кубовых остатков ректификацией (содержащей 5—10% пиперилена), труднее присоединяет кислоты.

β-Гексилен по активности можно сравнить с этиленом. При нагревании его с хлоруксусной кислотой в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 97° в течение 2 час. выход втор. гексилхлорацетата составляет 5% теоретического, а с уксусной кислотой получается втор. гексилацетат с выходом 4%.

Циклогексен в отсутствие катализатора при температуре до 65° не присоединяет карбоновых кислот, даже таких сильных, как трихлоруксусная. В присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ уксусная кислота присоединяется к циклогексену почти с такой же скоростью, как и к псевдобутилену, как это видно из сопоставления скорости реакции присоединения уксусной кислоты к псевдобутилену, α-бутилену, β-амилену и циклогексену, представленного на рис. 1. Бромуксусная кислота присоединяется к циклогексену еще более энергично, чем уксусная, и при нагревании в течение 6 час. при 50° дает циклогексилбромацетат с выходом 78%. Трихлоруксусная кислота с циклогексеном при комнатной температуре в течение 124 час. образует циклогексилтрихлорацетат с выходом 19%; при 51—52° эфир получается с выходом 80—90%.

Стирол с карбоновыми кислотами и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ энергично полимеризуется в жидкие димеры и тримеры; поэтому эфиры получить очень трудно. Только при осторожном прибавлении этилэфирата фтористого бора к охлажденной до —15° смеси стирола и бромуксусной кислоты нам удалось получить α-фенилэтилбромацетат с выходом 15%. Катализатор $BF_3 \cdot H_3PO_4$ является еще более сильным полимеризующим агентом стирола в данной реакции.

Галоидолефины с галоидом при углероде, не связанном двойной связью, могут присоединять карбоновые кислоты в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Однако двойная связь у таких галоидолефинов обладает пониженной реакционной способностью по сравнению с соответствующими незамещенными олефинами. Так, бромистый и иодистый аллилы с уксусной кислотой в

присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при нагревании на кипящей водяной бане в течение 8 час. не образуют продуктов присоединения.

Бромистый аллил и трихлоруксусная кислота в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с концентрированной H_2SO_4, нагретые в течение 8 час. на кипящей водяной бане, образуют β-бромизопропилтрихлорацетат с выходом 33%. Бромистый кротил и трихлоруксусная кислота с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, нагретые в течение 20 час. на кипящей водяной бане, дают бром-втор. бутилтрихлорацетат с выходом 36%.

Хлористый изобутилен более стоек к полимеризации, чем изобутилен. При нагревании его с уксусной кислотой и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 80° в течение 9,5 час. получается хлоризобутилацетат с выходом 29%.

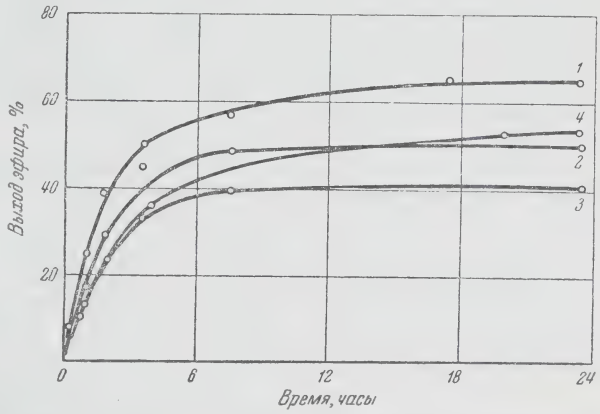


Рис. 1. Скорость реакции присоединения CH_3COOH к псевдобутилену (кривая *1*), α-бутилену (кривая *2*), β-амилену (кривая *3*) и циклогексену (кривая *4*) при 97°

Алкоксиолефины. Винилэтиловый и винил-н. бутиловый эфиры, а также аллилметиловый, аллилэтиловый и аллилизопропиловый эфиры не присоединяют карбоновых кислот по месту двойной связи в присутствии 3—4% этилэфирата фтористого бора при комнатной температуре и при нагревании на кипящей водяной бане, а расщепляются ими и образуют главным образом алкиловые эфиры соответствующих кислот.

В реакциях винилалкиловых эфиров более высокий выход эфира получается с менее сильной кислотой. Например, при взаимодействии винилэтилового эфира с уксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислотами получается этиловый эфир этих кислот с выходом 86, 57 и 30% соответственно.

В реакции аллилалкиловых эфиров выход сложного эфира тем выше, чем сильнее кислота. При нагревании на кипящей водяной бане аллилэтилового эфира с уксусной, бромуксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислотами в присутствии 3—4% этилэфирата фтористого бора образуется:

В течение (часов):	2	4	6	8	14	16
Этилацетата, %	38	—	49	—	—	—
Этилбромацетата, %	34	—	43	—	43	—
Этилхлорацетата, %	45	46	—	48	—	—
Этилтрихлорацетата, %	54	54	—	54	—	57

В ряду аллилметилового, аллилэтилового и аллилизопропилового эфиров расщепление протекает тем легче, чем менее сложен алкильный радикал. Так, аллилметиловый эфир с бромуксусной кислотой в присутствии 4% этилэфирата фтористого бора при нагревании в течение 8 час. на кипящей водяной бане образует метилбромацетат с выходом 69%, а аллилэтиловый эфир в подобных условиях, но в течение 6 час. дает этилбромацетат с выходом 43%. Аллилизопропиловый эфир с трихлоруксусной

кислотой в присутствии 7% этилэфирата фтористого бора при нагревании в течение 6 час. на кипящей водяной бане дает изопропилтрихлорацетат с выходом 28% теоретического.

Диалкиловые эфиры в виде молекулярных соединений с фтористым бором расщепляются органическими кислотами, подобно винил- и аллилалкиловым эфирам, но при более высоких температурах, и образуют алкиловые эфиры карбоновых кислот; выход этих эфиров тем выше, чем сильнее кислота. Следовательно, расщепление простых эфиров кислотами с катализатором $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ является общей реакцией и обусловлено наличием атома кислорода у эфиров, повышающего их способность образовывать с фтористым бором молекулярные соединения, в которых активация молекулы эфира идет не по двойной связи, а по углерод-кислородной связи. В результате расщепление по кислородной связи идет легче, чем присоединение кислот по двойной связи.

α-Пинен легко полимеризуется в присутствии этилэфирата фтористого бора. При нагревании на кипящей водяной бане α-пинена с карбоновыми кислотами и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ углеводород количественно полимеризуется. Но если к α-пинену и кислоте, охлажденным до —10°, прибавлять катализатор по каплям и время от времени встряхивать смесь, а затем оставить в течение ночи при комнатной температуре, то наряду с полимеризацией протекает также и реакция присоединения с образованием изоборниловых эфиров кислот (выход эфиров составляет 10—20%).

Дивинил, несмотря на наличие двух двойных связей, очень инертен к присоединению карбоновых кислот даже при температуре кипящей водяной бани. Муравьиная и уксусная кислоты присоединяются в количестве одной молекулы к дивинилу в 1,2-положения в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при нагревании на кипящей водяной бане и образуют эфиры метилвинилкарбинола с выходом до 11%. Бо́льшая часть дивинила при этом не вступает в реакцию и не полимеризуется. С хлоруксусной кислотой дивинил в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при нагревании в течение 2 час. на кипящей водяной бане количественно полимеризуется в жесткий твердый каучук. Еще энергичнее полимеризуется дивинил с трихлоруксусной кислотой и этилэфиратом фтористого бора.

Если взять за основу этилен и все изученные нами непредельные соединения (кроме циклогексена и α-пинена) считать его замещенными, то качественное влияние отдельных заместителей на способность двойной связи к присоединению карбоновых кислот можно представить табл. 1.

3. Карбоновые кислоты присоединяются к олефинам тем легче, чем более электроотрицательным является радикал, связанный с карбоксильной группой. В ряду жирных одноосновных кислот наиболее легко присоединяются к олефинам муравьиная и уксусная кислоты, затем следуют пропионовая, н. масляная и изовалериановая кислоты (рис. 2). Следовательно, способность карбоновых кислот присоединяться по месту двойной связи олефинов понижается с увеличением углеводородного остатка, связанного с карбоксильной группой. Двухосновные насыщенные жирные кислоты химически менее активны и труднее присоединяются по месту двойной связи, чем соответствующие им одноосновные кислоты, причем присоединение их протекает тем труднее, чем большее число углеродных атомов разделяет две карбоксильные группы: активность в их ряду понижается от щавелевой к янтарной кислоте. Так, щавелевая кислота и псевдобутилен в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, нагретые при 97° в течение 24 час., образуют дивтор. бутилоксалат с выходом 30%, а янтарная кислота и псевдобутилен при той же температуре в течение 62 час. дают дивтор. бутилсукцинат с выходом 28%. Ароматические карбоновые

Таблица 1

Влияние положения и природы заместителя у этилена на способность двойной связи к присоединению карбоновых кислот в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

№ п/п	Формула соединения	Положение и природа заместителя		Максимальный выход эфира	
		CH_3	CH_2	уксусной кислоты	галоидуксусных кислот
1	$CH_2 = CH_2$	—	—		8
2	$CH_2 = CH \cdot CH_3$	—	CH_3	7	49
3	$CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$	—	C_2H_5	51	73
4	$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_3$	CH_3	CH_3	66	93
5	$CH_2 = C(CH_3)_2$	—	$(CH_3)_2$	Энергично полимеризуется	
6	$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$	CH_3	C_2H_5	40	83
7	$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	CH_3	C_3H_7	4	5
8	$CH_2 = CH \cdot C_6H_5$	—	C_6H_5	Энергично полимеризуется	
9	$CH_2 = CH \cdot CH_2Br$	—	CH_2Br		33
10	$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_2Br$	CH_3	CH_2Br		36
11	$CH_2 = C(CH_3)CH_2Cl$	—	$(CH_3)CH_2Cl$	29	
12	$CH_2 = CHOC_2H_5$	—	OC_2H_5	Расщепляются карбоновыми кислотами и образуют сложные эфиры	
13	$CH_2 = CHOC_4H_9$(н.)	—	OC_4H_9		
14	$CH_2 = CH \cdot CH_2OCH_3$	—	CH_2OCH_3		
15	$CH_2 = CH \cdot CH_2OC_2H_5$	—	$CH_2OC_2H_5$		
16	$CH_2 = CH \cdot CH_2OCH(CH_3)_2$	—	$CH_2OCH(CH_3)_2$		
17	$CH_2 = CH \cdot CH = CH_2$	—	$CH = CH_2$	11	Легко полимеризуется

кислоты присоединяются к олефинам легче, чем жирные. При 97° за 24 часа уксусная, бензойная, щавелевая и фталевая кислоты присоединяются к псевдобутилену с образованием втор. бутиловых эфиров с выходом 63, 82, 29 и 48% соответственно. Скорость реакции присоединения к β-амилену уксусной, щавелевой и бензойной кислот при 97° представлена на рис. 3.

Высокой химической активностью обладают галоидозамещенные уксусные кислоты. Они легко присоединяются к олефинам даже при комнатной температуре. Активность их падает от хлоруксусных кислот к бромуксусной кислоте. У хлоруксусных кислот активность повышается с увеличением числа атомов хлора в молекуле. Скорость реакции присоединения к псевдобутилену хлоруксусной, трихлоруксусной и бромуксусной кислот представлена на рис. 4. Но галоидозамещенные уксусные кислоты, в частности трихлоруксусная, при повышенной температуре способствуют диссоциации сложных эфиров и повышают полимеризующую активность катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Вследствие этого при взаимодействии их с такими олефинами, как псевдобутилен и β-амилен при 97° и отчасти при 50°, в течение первых 2—4 час. реакция протекает с максимальным выходом эфира. После этого эфир начинает диссоциировать, и с дальнейшим нагреванием выход его падает, так как образующийся при диссоциации олефин полимеризуется. Подобная картина наблюдается и в реакции псевдобутилена с уксусной кислотой, когда в качестве катализатора применяется

$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с красной окисью ртути, как это видно из рис. 5. Образование такого максимума ранее никем не отмечалось и наблюдалось нами впервые, а в 1950 г. подтверждено М. Н. Тиличенко [2] на примере реакции циклогексена с уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4.

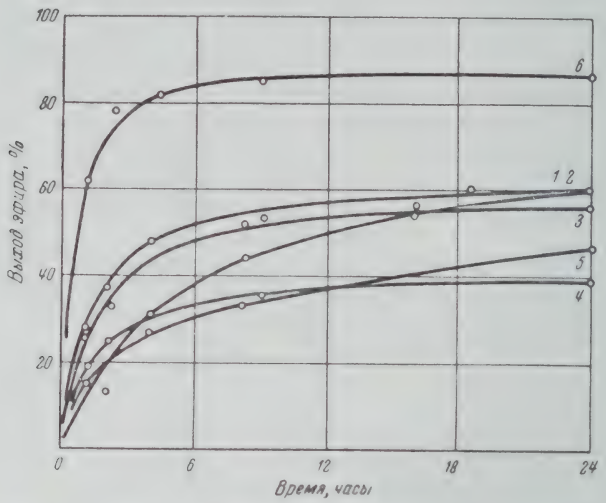


Рис. 2. Скорость реакции присоединения к псевдобутилену муравьиной (кривая *1*), уксусной (кривая *2*), пропионовой (кривая *3*), н. масляной (кривая *4*), изовалериановой (кривая *5*) и бензойной (кривая *6*) кислот при 97°

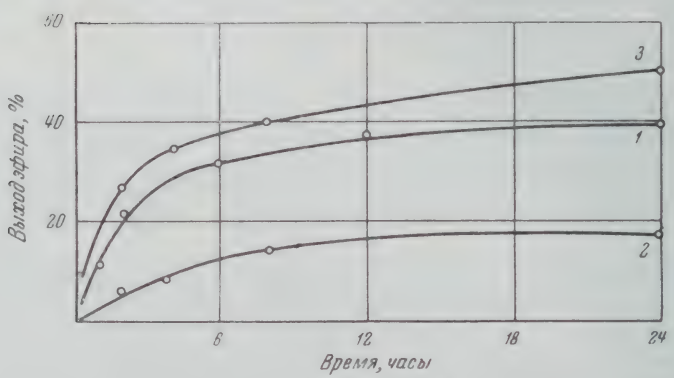


Рис. 3. Скорость реакции присоединения к β-амилену уксусной (кривая *1*), щавелевой (кривая *2*) и бензойной (кривая *3*) кислот при 97°

4. Влияние растворителей на скорость реакции изучено на примере присоединения уксусной и трихлоруксусной кислот к циклогексену и бромуксусной кислоты к псевдобутилену. Установлено, что неполярные или слабополярные растворители, как бензол и четыреххлористый углерод, своим присутствием смягчают реакцию и немного понижают скорость ее вначале, а при продолжительном времени позволяют получать эфиры (в бензоле) даже с более высоким выходом, чем без растворителя. В четыреххлористом углероде реакция протекает немного медленнее, чем без

растворителя (рис. 6). Растворители ацетон и диэтиловый эфир, с которыми фтористый бор легко образует высокополярные молекулярные соединения, парализуют реакцию присоединения кислот к олефинам. Так, эфирообразование в реакции циклогексена с трихлоруксусной кислотой

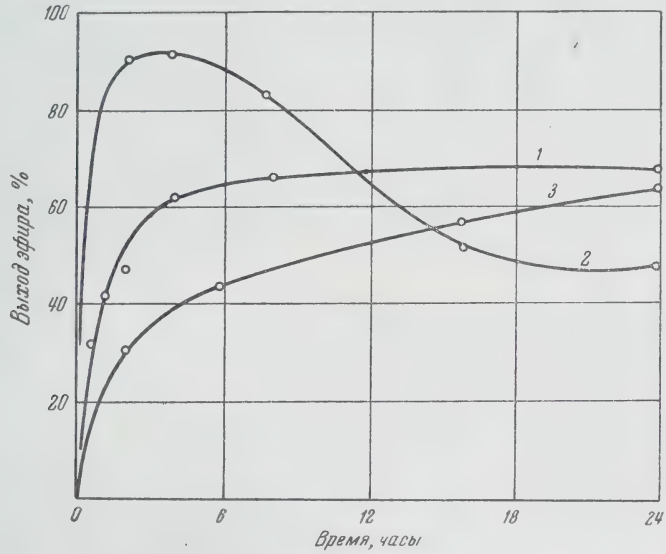


Рис. 4. Скорость реакции присоединения к псевдобутилену хлоруксусной (кривая *1*), трихлоруксусной (кривая *2*) и бромуксусной (*3*) кислот при 97°

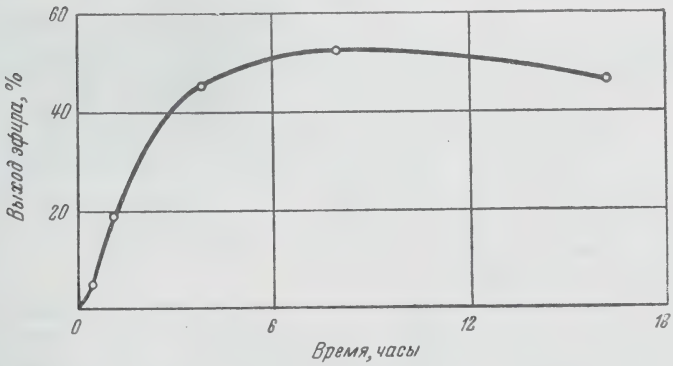


Рис. 5. Скорость реакции присоединения CH_3COOH к псевдобутилену в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и HgO при 97°

и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в ацетоне обнаруживается только через 20—30 час. от начала смешивания реагентов. Бромуксусная кислота с псевдобутиленом в этиловом эфире образует втор. бутилбромацетат с выходом, в 6—7 раз меньшим, чем без растворителя при соответствующих условиях.

5. Большое влияние на реакцию непредельных соединений с карбоновыми кислотами в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ оказывают температура и продолжительность реакции. В реакции нормальных олефинов и незамещенных кислот повышение температуры в пределах 20—150° и увеличение продолжительности реакции способствуют образо-

ванию более высоких выходов эфиров. Для нормальных олефинов и циклогексена с одноосновными жирными и ароматическими кислотами наиболее благоприятна температура 100°. Ниже 100° эфирообразование обычно идет медленно, а выше 100° имеет место заметная полимеризация олефинов, и выход эфира понижается. Уксусная кислота, например, практически не присоединяется к псевдобутилену в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре. При 52° за 48 час. втор. бутилацетат получается с выходом 51%, а при 97° за 24 часа эфир образуется с наивысшим

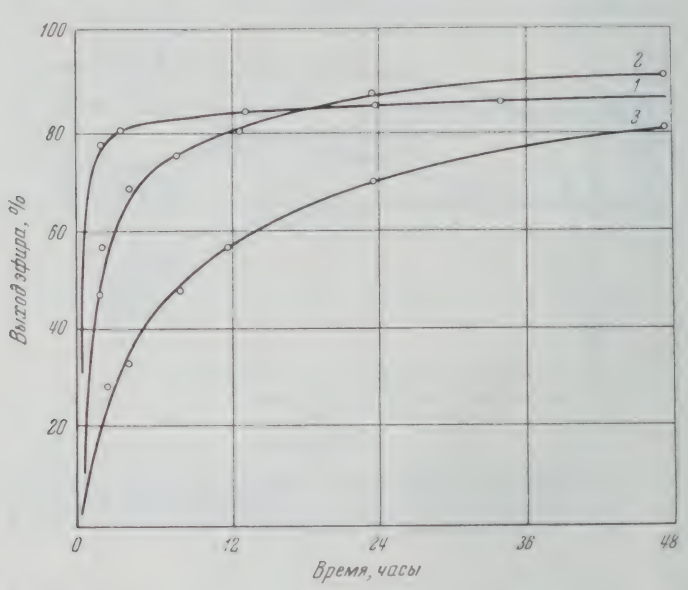


Рис. 6. Скорость реакции присоединения CCl_3COOH к циклогексену без растворителя (кривая *1*) и в растворителях C_6H_6 (кривая *2*) и CCl_4 (кривая *3*) при 30°

выходом 62—63% теоретического. Двухосновные жирные и ароматические кислоты при 100° и ниже сравнительно медленно присоединяются к нормальным олефинам. При 150° и продолжительности опыта 2 часа щавелевая, янтарная и фталевая кислоты присоединяются к псевдобутилену с образованием дивтор. бутиловых эфиров этих кислот с выходом 40, 37 и 48% соответственно.

В случае галоидозамещенных уксусных кислот повышение температуры до 100° и большая продолжительность опыта, как уже отмечалось, вызывают диссоциацию эфиров и усиливают реакцию полимеризации олефинов. Изобутилен, а также стирол и α-пинен при температуре выше 50° в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ подвергаются энергичной полимеризации. Поэтому присоединение некоторых кислот к этим углеводородам можно осуществить только при комнатной температуре.

Как правило, высший предел эфирообразования для одной и той же реакции можно получить при более низких температурах. Например, псевдобутилен с хлоруксусной кислотой образует втор. бутилхлорацетат с выходом при комнатной температуре — 86, при 51° — 78 и при 97° — 67% теоретического. Псевдобутилен с уксусной кислотой при 97° за 19 час. образует втор. бутилацетат с максимальным выходом 62%, а при 165° максимальный выход эфира в 50% достигается за 2 часа и остается таким в течение 24 час.

6. На эфирообразование влияют и другие факторы, например: соотношение и порядок внесения в реакцию реагентов, их взаимная смешиваемость, агрегатное состояние, материал реакционного сосуда и др. Избыток олефинов повышает выход эфира при соответствующих температурах и продолжительности реакции. Так, псевдобутилен с уксусной кислотой при соотношении 1 : 1, температуре 97° и продолжительности опыта 24 часа образует втор. бутилацетат с выходом 62%, а в отношениях 1,5 : 1 с выходом 66%. β-Амилен с трихлоруксусной кислотой при соотношении 1 : 1, температуре 50° за 24 часа дает втор. амилтрихлорацетат с выходом 86%, а при соотношении 4,5 : 1 — с выходом 95%.

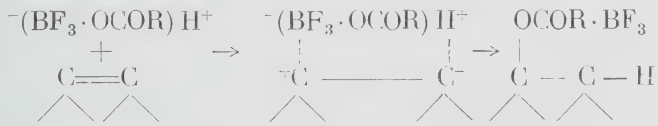
7. Количество катализатора — этилэфирата фтористого бора — влияет таким образом, что при применении его до 9 вес. % к общей сумме реагентов выход эфиров повышается. Применение бо́льших количеств катализатора (до 25%) не влияет на выход эфира, но усиливает процесс полимеризации олефинов.

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ФТОРИСТОГО БОРА И ЕГО МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ К ЭТИЛЕНОВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

На основании многочисленных литературных данных и наших наблюдений наиболее вероятным механизмом каталитического действия фтористого бора в реакции карбоновых кислот с олефинами, по нашему мнению, является следующий: вначале протекает обменная реакция между этилэфиратом фтористого бора и кислотой, в результате которой образуется высокоэлектрофильный ионный комплекс по схеме

$$\overline{B}F_3 \cdot \overset{+}{O}(C_2H_5)_2 + RCOOH \leftrightarrows O(C_2H_5)_2 + {}^{-}(BF_3 \cdot OCOR)\,H^{+}.$$

Следующей ступенью реакции является активация молекулы олефина электрофильным ионным комплексом и присоединение последнего к активированной молекуле олефина. В результате на некоторое время создается тройной комплекс циклической структуры. Этот комплекс очень нестойкий, легко разрушается с образованием стабильного нового соединения эфира в виде соединения с фтористым бором по схеме



В представленном механизме, как видно, новые связи между атомами формируются тогда, когда еще существуют, хотя и расслабленные, но подготовленные к разрыву связи. При таком представлении о механизме легко можно объяснить зависимость между легкостью присоединения карбоновых кислот к олефинам и силою кислот и строением олефинов. Присоединение кислот к олефинам протекает тем легче, чем активнее ионный комплекс кислоты с катализатором и чем структура олефина больше предрасположена к быстрому перераспределению электронной плотности и, следовательно, к созданию активных центров реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов. ЖРФХО, **19** (1), 616, 1887; **20**, 594, 1888.
2. М. Н. Тиличенко. Журн. общ. химии, **20**, 2152, 1950.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

Часть I

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова. Реакции атомов кислорода с непредельными углеводородами 7
А. П. Бродский. Зависимость изотопного обмена водорода и кислорода в растворах от строения молекул 18
Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева. Источники и пути водорода при некоторых реакциях органических соединений 24
И. П. Гратеров. Обменные реакции свободных и связанных радикалов в растворе 36
Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили, В. В. Воеводский. Изотопный обмен водорода в свободных алкильных радикалах 40
Б. Я. Даин. Использование фотопереноса электронов для получения свободных радикалов в растворах 54
Х. С. Багдасарьян. Об энергии активации радикальных реакций . . 59
В. А. Пальм. Некоторые проблемы теории активированного комплекса . . 75
А. Н. Теренин. О природе фотохимического акта при сенсибилизированных реакциях окисления кислородом и распада гидроперекисей 85
А. А. Красновский. Исследование фотохимических реакций, сенсибилизированных хлорофиллом, его аналогами и производными 92
Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль. Водородная связь в кинетике химических реакций 106
Н. М. Эмануэль. Макроскопические стадии, особая роль начального периода и механизм действия ингибиторов и положительных катализаторов в цепных реакциях 117
С. С. Васильев. Основные уравнения кинетики цепных реакций . . . 137
В. В. Воеводский. О составе продуктов термического распада непредельных углеводородов 150
А. Д. Степухович. Кинетика и механизм заторможенного распада парафиновых углеводородов и реакционная способность некоторых радикалов . . 165
П. В. Зимаков. Поведение окиси этилена при повышенных температурах 175
М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Г. И. Феклисов. Применение радиоактивного углерода C^{14} для исследования окисления углеводородов в газовой фазе 184
В. Я. Штерн. Кинетика и механизм окисления пропилена и пропана . . . 197
Н. В. Фок, А. Б. Налбандян. О механизме фотохимического окисления газообразных углеводородов 219
И. И. Иоффе. Основные вопросы кинетики и механизма парофазного окисления ароматических углеводородов 232
П. М. Стадник. О химической природе процессов в диффузионном пламени 241
К. И. Иванов, В. К. Савинова. О взаимодействии гидроперекисей, образующихся при автоокислении углеводородов, с антиокислителями . . 250
К. И. Иванов, Е. Д. Вилянская. О механизме действия замедлителей на окисление нефтяных углеводородов в жидкой фазе 260
И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. Кинетика и химизм окисления циклогексана в жидкой фазе кислородом воздуха под давлением 273
В. К. Цысковский. Об особенностях реакций окисления нефтяных углеводородов в жидкой фазе в условиях, исключающих накапливание отрицательных катализаторов 292

Б. А. Долгоплоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская. Механизм ингибирования цепных радикальных процессов 303
А. Н. Праведников. Некоторые особенности кинетики полимеризации виниловых соединений 322
А. Д. Абкин. Исследование кинетики совместной полимеризации 338
С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Н. В. Фок. Кинетика и тепловой эффект реакции полимеризации лактамов (ε-капролактам и γ-энантолактам) 353
О. А. Чалтыкян. Кинетика и механизм взаимодействия перекиси бензоила со вторичными аминами 354
А. И. Розловский. Кинетика темновой реакции и самовоспламенения смеси $H_2 + Cl_2$ 360
М. В. Поляков. О некоторых итогах и перспективах в области гетерогенно-гомогенного катализа 368
М. Г. Гоникберг. Применение высокого давления для исследования механизма химических реакций 374
Б. А. Кренцель. О некоторых закономерностях в реакциях хлорирования низших парафиновых углеводородов и превращениях хлорпроизводных . . 383
А. Н. Фрумкин. О некоторых направлениях развития электрохимической кинетики. 402

Часть II

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов. О роли свободных валентностей в гетерогенном катализе. 423
А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин. Механизм и кинетика гетерогенного катализа в органической химии 441
А. А. Баландин. О природе активного состояния в гетерогенном катализе 461
М. И. Темкин. О реакционной способности и взаимном влиянии адсорбированных атомов и радикалов 484
Н. М. Чирков, М. И. Винник, С. Г. Энтелис, В. П. Цветкова. К вопросу о кислотном гетерогенном катализе 496
С. Я. Пшежецкий, Г. Д. Любарский, П. А. Щеглова, С. К. Мериляйнен. Зависимость кинетики каталитического дегидрирования углеводородов от их строения. Кинетика дегидрирования н. бутана и н. бутилена 535
Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов. Роль отдельных компонентов газовой смеси в протекании реакции каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами 548
Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева. Исследование химическим методом связи между активностью катализаторов низкотемпературного гидрирования и наличием в них водорода 557
В. Б. Алесковский. О химическом строении веществ, обладающих поглотительной способностью и каталитической активностью 569
Д. В. Сокольский. Кинетика каталитической гидрогенизации в жидкой фазе 588
И. П. Цукерваник. Алкилирование ядра ароматических соединений веществами с двумя функциональными группами 608
М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендерова. К вопросу о механизме реакции алкилирования бензола олефинами в присутствии хлористого алюминия. 617

Часть III

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, Г. А. Шагисултанова. К вопросу о механизме реагирования комплексных соединений. 633
А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник. Двойственная реакционная способность и таутомерия 644

А. И. Шатенштейн. Об изучении реакционной способности органических соединений методом изотопного обмена водорода в основных и кислых средах 699
И. Л. Кнунянц. Реакционная способность перфторуглеводородов и некоторых их производных. 716
М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. М. Шаповалов. Влияние строения галоидопроизводных углеводородов на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена 722
А. Н. Несмеянов. О. А. Реутов. К вопросу о механизме реакций электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома 739
Е. А. Шилов. Донорно-акцепторный механизм и его значение в кинетике гетеролитических реакций 749
М. М. Шемякин, Л. А. Щукина. Теоретические основы окислительно-гидролитических превращений органических соединений 757
А. А. Петров. О направлении и механизме взаимодействия соединений с сопряженными кратными связями с галогенами, галогеноводородами и гипогалогенитами 765
А. А. Петров. О влиянии кислотно-основных свойств реагентов (или катализаторов) на порядок и механизм присоединения к несимметричным α-окисям 778
Г. А. Разуваев. Реакции свободных радикалов в жидкой фазе. Реакционная способность оксиацил-радикалов и полихлорметил- и этил-радикалов 790
М. Ф. Шостаковский. Реакционная способность виниловых соединений и ее проявление в механизмах реакций полимеризации 798
Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов. Реакционноспособность свободных радикалов и роль полярного фактора 810
З. А. Роговин, А. А. Конкин, Ю. А. Рымашевская. Влияние характера и положения функциональных групп в элементарном звене на устойчивость ацетальной связи в молекуле ди- и полисахарида. 821
С. С. Уразовский. Влияние полиморфной изменчивости тонкого химического строения на реакционную способность органических веществ . . . 833
Н. В. Зимаков. Об особенностях строения и свойств окиси этилена . . . 838
А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина. Механизм реакций ди- и полисульфидных связей в органических соединениях 845
Л. М. Литвиненко, А. П. Греков. Пространственное строение и реакционная способность 2,2′-производных 4-амино-4′-нитробифенила . . . 860
С. В. Завгородний. Влияние строения олефинов и их производных на способность двойной связи присоединять карбоновые кислоты в присутствии фтористого бора 872

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

Редакторы издательства *В. М. Чередниченко и А. В. Панкратов*
Технический редактор *Г. Н. Шевченко*

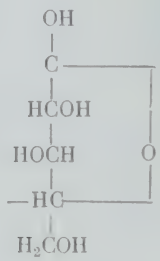
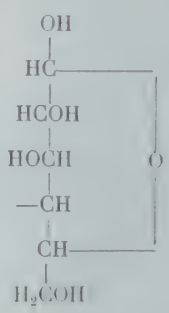
РИСО АН СССР № 5517. Т-01593. Издат. № 687. Тип. заказ № 804. Подп. к печ. 1/III 1955
Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум.л. 27⁵/₈+1 вклейка. Печ. л. 75,69+1 вклейка Уч.-издат. 66,2+1 вк.
0,1 уч.-издат. л. (66,3 уч. изд. л.) Тираж 4000.
Цена 45 руб.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
10	7 сн.	w (Ao)	(Ao)
11	Табл. 1, графа 4	CH_2	CH_2O
21	23 сн.	CO_2	CO_3^{2-}
63	10 св.	равенства (1)	равенства (2)
86	26 сн.	$+ \cdot \cdot$	$+ \cdot Y \cdot$
109	26 св.	$e^{-a(r-r_0)}$	$e^{-a(\overline{r}-r_0)}$
139	9 сн.	ρ	2ρ
143	8 сн.	(2)	(21)
154	Табл. 1, графа 4	C	CH_4
283	подпись под рис. 18	прямой	кривой
341	8 сн., ур-ние (8)	$1{,}42\ k_u^{1/2}$	$1{,}42\ k_u'^{1/2}$
345	Табл. 1, 1 графа	Мономера	Мономера
351	12 сн.	возникновением в результате	возникновение малоактивного радикала в результате
351	подпись под рис. 8	по уравнению (1)	по уравнению (7)
482	15 сн.	Журн. общ. химии, 62	ЖРФХО, 62
503	15 св.	$-\frac{\gamma p}{e^{19,373}}\, e^{\frac{9600}{RT}}$	$+\frac{\gamma p}{e^{19,373}}\, e^{\frac{9600}{RT}}$
503	21 сн.	откуда $E^{\cdot}$	откуда $E_{\text{набл.}}$
544	16 св.	приближениях	предположениях
606	27 сн.	(3).	.
636	Табл. 1	$4C^*N^-$	$4C^*N$

(См. на обороте)

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
654	реакция [27]	$\overset{1}{Cl}$ +	$\overset{1}{Cl}^{-}$ +
725	8 сн.	CBr_3^*	CBr_3^+
737	20 сн.	бромистого алкила	бромистого аллила
742	13 св.	— R — Hg — R	R — Hg — R
774	6 св.	—CBr=CBr—C=CH_2	—CBr=CBr—CH= CH_2
790	8 св.	ренил	фенил
803	7 св.	$CH_3\overset{+}{C}HOR + \overset{-}{Cl}$	$CH_3\overset{+}{C}HOR + \overset{-}{X}$
807	ур-ние (3)	$-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{CH}}-$	$-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}-$
810	1 св.	Б. А. Добгоплоск	Б. А. Долгоплоск
811	1 сн., справа		(3)
824			

15
с 1 января 1961 г.
- 4 р. 50 коп.

46 руб.